

## 1.- INTRODUCCIÓ

El petroli es forma mitjançant la descomposició parcial deguda al trencament tèrmic del querogen contingut en les pissarres bituminoses i carbons. Això té lloc en les profunditats d'una conca sedimentària. Conèixer la cinètica permet crear models matemàtics a partir dels quals es poden fer extrapolacions geològiques sobre l'origen i capacitat d'un querogen per generar petroli. Molts dels estudis realitzats per predir la generació d'hidrocarburs es basen en equacions matemàtiques senzilles de primer ordre que en aquest capítol es qüestionen. Per aquest motiu es deu la importància de trobar els paràmetres cinètics que s'ajusten més a les corbes experimentals. En aquest capítol s'estudien diferents mètodes diferencials i integrals i es fa un estudi comparatiu entre els diferents mètodes, establint-se el mètode en que els paràmetres cinètics s'ajusten més a la corba experimental (TG) en l'interval on es produeix la generació d'hidrocarburs. Seguidament es fa una introducció de la cinètica a partir de la qual es basaran tots els mètodes utilitzats.

La velocitat d'una reacció homogènia expressada de forma general



es mesura en funció del decreixement de la concentració del reactiu A o l'increment de la concentració dels productes B o C a temperatura constant. L'equació de la velocitat

$$\text{Velocitat} = k \cdot f(\text{concentracions de reactius i productes}) \quad (T \text{ constant})$$

es pot determinar a partir de dades experimentals. El coeficient de velocitat, k, depèn de la temperatura segons l'equació d'Arrhenius:

$$\text{EQUACIÓ D'ARRHENIUS} \quad k = A e^{-E/RT}$$

A partir de les dades experimentals obtingudes es poden determinar els paràmetres cinètics (energia d'activació  $E$ , factor preexponencial  $A$ , ordre de la reacció  $n$ ) en un interval determinat i a temperatures constants a partir de l'equació d'Arrhenius.

En les anàlisis tèrmiques la majoria de reaccions estudiades són reaccions heterogènies on la variació de la temperatura (normalment lineal) és programada.

### 1.1.- Reaccions heterogènies

Generalment en les anàlisis termogravimètriques (TG) s'estudien reaccions heterogènies del tipus



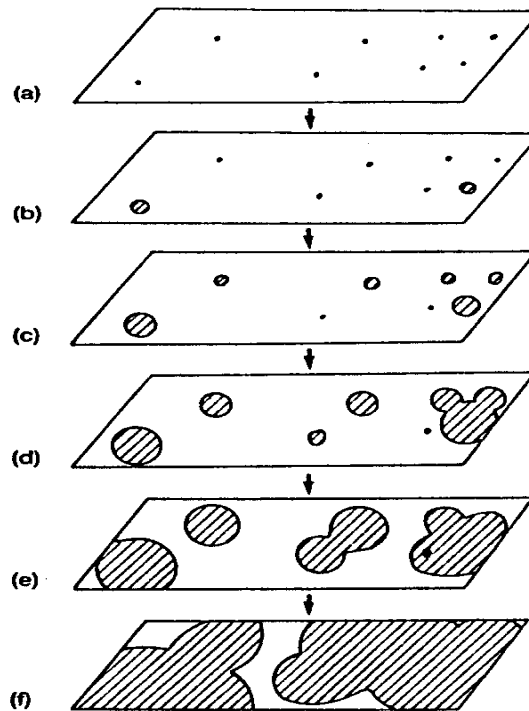
En condicions no isotèrmiques es considera la variació de la temperatura amb el temps  $[T=f(t)]$  mitjançant un programa.

La cinètica de les reaccions heterogènies es pot estudiar tenint en compte dos models aproximatius:

?? El primer model té en compte els processos físics de nucleació, creixement i difusió del sòlid. Quan un sòlid s'escalfa es produeixen molts canvis i tenen lloc molts mecanismes de descomposició (Brown *et al.*, 1980; Brown, 1988).

L'heterogeneïtat de les reaccions no implica només l'existència de diferents fases ja que també influeix l'anisotropia, la presència d'impureses, defectes estructurals, dislocacions de la mostra real. Aquests factors no influeixen per igual les reaccions homogènies i marquen efectes en les propietats físiques dels sòlids. Aquests models es basen a partir de processos de nucleació i creixement, difusió o formes geomètriques de progressió de la interfase reactiu/producte (Tanaka, 1995). Moltes observacions confirmen que la descomposició de reactius generalment s'inicia en zones defectuoses del cristall o més específicament en punts emergents a la superfície. Mentre el nucli del producte B es forma, el gas fuig, de vegades amb dificultat, provocant tensions en les regions properes a la massa que no ha reaccionat de A i donant lloc a un creixement del nucli (**fig.1**). La forma d'aquest nucli vindrà determinada per l'estructura del cristall on la descomposició en algunes direccions serà més fàcil que en altres. La geometria també pot venir modificada pel gas implicat (Galwey, 1982).

**Fig.1.-** Formació i creixement del nucli del producte en la descomposició de sòlids: a) Situació dels nuclis. b) Primer nucli format. c) Creixement i nucleació. d) superposició del nucli. e) Ingestió d'una posició d'un nucli. f) Continua el creixement.



?? El segon model, i el considerat en la present tesi, aplica un formalisme considerat en la cinètica de reaccions homogènies i tenint en compte que la velocitat de reacció es pot expressar com a producte d'una constant depenent de la temperatura  $[k(T)]$  i una funció que depèn de la conversió  $[f(?) ]$ .

Les anàlisis cinètiques de sistemes dinàmics i isotèrmics impliquen relacionar experimentalment els valors de la conversió (?), temps (t) o temperatura (T) a partir dels quals es fonamenten els models cinètics (Brown, 1988).

## 2.- ESTUDI CINÈTIC

Un estudi cinètic implica la mesura de la conversió ( $\alpha$ ) en funció del temps ( $t$ ) a temperatura constant o en funció de la temperatura ( $T$ ) que incrementa normalment a velocitat constant. Els mètodes isotèrmics consisteixen en obtenir corbes a partir de la consideració d'una cinètica homogènia on es mesura la conversió respecte el temps a temperatura constant. Pel contrari, els mètodes dinàmics es fonamenten en anàlisis tèrmiques que avaluen la conversió (o la pèrdua de massa) *vs.* la variació, normalment lineal, de la temperatura.

S'han realitzat molts estudis per estudiar els paràmetres cinètics a partir de corbes termogravimètriques en condicions no-isotèrmiques.

Els mètodes emprats normalment comparen coeficients de correlació, desviacions estàndard, etc. (Popescu i Segal, 1992; Carrasco, 1993; Sbirrazzuoli *et al.*, 1995) i es classifiquen segons el tipus d'equació utilitzada (equació integral, equació diferencial, doble equació diferencial, etc.) (Sestak *et al.*, 1973; Segal i Fatu, 1983; Dollimore *et al.*, 1993). Un altre criteri utilitzat per tal de comparar els diferents mètodes és tenint en compte el nombre de consideracions i aproximacions teòriques utilitzades per obtenir l'equació en què es basa el mètode (Popescu i Segal, 1998).

La determinació de l'energia d'activació d'una reacció a partir d'experiments dinàmics d'anàlisi tèrmica (termogravimetria: *TG* i termogravimetria diferencial: *DTG*) permeten obtenir directament un conjunt de dades: el grau de conversió ( $\alpha$ ), la temperatura ( $T$ ) i el temps ( $t$ ).

La temperatura i el temps són fàcilment mesurables en qualsevol anàlisi tèrmica però la determinació del grau de conversió requereix considerar durant l'anàlisi tèrmica un paràmetre físic ( $h$ ) associat intrínsecament al sistema. En base als diferents valors d'aquest paràmetre a diferents intervals de temps ( $ht$ ): inicial ( $h_i$ ) i final ( $h_f$ ), es pot calcular el grau de conversió ( $\alpha$ ):  $\alpha = (ht - h_o) / (h_f - h_o)$ .

La mesura del paràmetre  $h$  depèn de la tècnica tèrmica analítica utilitzada: per exemple  $h$  pot ésser el pes de la mostra (en *TG*), el flux de calor (en *Differential Scanning Calorimetry*: *DSC*) o la longitud d'una fibra (en *Thermomechanical Analysis*: *TMA*). La tècnica tèrmica analítica utilitzada per la determinació del paràmetre  $h$  no influeix en les consideracions teòriques.

En els experiments termogravimètrics es consideren  $\alpha$ ,  $T$  i  $t$  com a variables principals per descriure una reacció química; la resta de variables obtingudes a partir de les principals són anomenades secundàries. Entre aquestes últimes les més destacades són:  $d\alpha/dt$ ,  $d\alpha/dT$ ,  $d^2\alpha/dT^2$  i  $\alpha = dT/dt$ .

El nostre estudi es basa en calcular els paràmetres cinètics a partir de mètodes diferencials i integrals mitjançant corbes termogravimètriques i avaluar quin mètode s'aproxima més als resultats experimentals obtinguts al laboratori.

La investigació de la cinètica de les reaccions químiques està basada en les següents consideracions (Si)

**S1.-** La majoria de reaccions químiques (homogènies o heterogènies) estudiades amb tècniques d'anàlisi tèrmica es poden descriure amb l'equació següent:

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

on

$d\alpha/dt$  és la velocitat de conversió

$f(\alpha)$  és funció del grau de conversió

$k(T)$  és la constant de la velocitat de reacció

Per experiments no isotèrmics es realitza un canvi de variable: la variable temps ( $t$ ) es canvia per la temperatura ( $T$ ) ja que  $dT/dt = \beta$ , on  $\beta$  és la velocitat d'escalfament programada constant.

Així doncs, l'equació pot ser expressada:

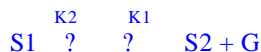
$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{1}{\beta} f(\alpha) k(T) \quad (2)$$

Molts articles reivindiquen en comptes de l'equació (1) la necessitat d'introduir més termes quan les condicions són no isotèrmiques (Strome, 1990; Nawada, 1994; Budrugaac *et al.*, 1996).

Altres articles (Popescu i Segal, 1994) consideren les equacions (1) i (2) vàlides tant per condicions isotèrmiques com no-isotèrmiques.

En la present tesi, s'estudia la validesa de l'equació (2) en condicions no-isotèrmiques al mateix temps que es determina en quines condicions cinètiques aquesta equació es pot aplicar per tal d'obtenir els paràmetres cinètics més ajustats a la degradació tèrmica de les mostres estudiades.

**S2.-** Les equacions (1) i (2) descriuen la cinètica d'una reacció simple i els paràmetres cinètics es consideren representatius de la degradació que es duu a terme quan l'energia d'activació és constant al llarg de la reacció (Wilburn, 1999). Aquesta consideració normalment no s'anomena explícitament, però la seva omisió pot implicar una dependència dels paràmetres cinètics amb  $\alpha$ ,  $T$  o amb la velocitat d'escalfament,  $\beta$ . El següent exemple ho aclareix per a una reacció reversible:



Segons la consideració S1 la velocitat de reacció pot ser expressada com:

$$V = \frac{d\alpha}{dt} = f_1(\alpha) \cdot k_1(T) - f_2(\alpha) \cdot k_2(T) = f_1(\alpha) \cdot k_1(T) \cdot \frac{f_2(\alpha) \cdot k_2(T)}{f_1(\alpha) \cdot k_1(T)} \quad (i)$$

Si no es té en compte la reacció inversa i s'aplica l'equació (1) s'obté:

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

Comparant les dues relacions (i) i (ii) s'obté:

$$f(\alpha) \cdot K(T) = f_1(\alpha) \cdot k_1(T) \cdot \frac{f_2(\alpha) \cdot k_2(T)}{f_1(\alpha) \cdot k_1(T)} \quad (iii)$$

Es pot observar de l'equació (ii) que els valors dels paràmetres cinètics canvien quan varien els valors de  $\alpha$  i  $T$ . La dependència de l'energia d'activació amb el grau de conversió informa sobre l'esquema cinètic de la reacció (Criado *et al.*, 1990; Vyazovkin i Linert, 1995b; Vyazovkin, 1996).

**S3.-** La forma analítica més emprada de  $f(\alpha)$  vé donada per la següent expressió:

$$f(\alpha) = (1 - \alpha)^n \quad (3)$$

On  $n$  és l'ordre de reacció i  $\alpha$  el grau de conversió.

L'equació (3) s'utilitza normalment per descriure reaccions cinètiques homogènies i la seva aplicació a reaccions heterogènies és un tema discutit (Sestak i Berggren, 1971). Altres expressions  $f(x)$  utilitzades es presenten a la **taula 1**.

**Taula 1.**- Expressions analítiques de diferents models cinètics.

Mecanisme	Forma diferencial, $f(x)$	Forma integral, $g(x)$
Avrami-Erofeev (m= 2,3,4)	$(1-x) \cdot [-\ln(1-x)]^{1/m}$	$m \cdot [-\ln(1-x)]^{1/m}$
Ginstling-Brounshtein	$[(1-x)^{-1/3} - 1]^{-1}$	$3/2 \cdot [1 - 2/3 \cdot (1-x)^{2/3}]$
<b>Ordre de reacció</b> $n = 1$	$1-x$	$-\ln(1-x)$
$n \neq 1$	$(1-x)^n$	$[1 - (1-x)^{1-n}] / (1-n)$

**S4.-** La dependència de la constant de velocitat  $k(T)$  amb la temperatura de cadascuna de les reaccions se suposa que compleix l'equació d'Arrhenius amb un sol paràmetre preexponencial. La consideració d'un únic factor preexponencial és més per una necessitat empírica de reduir el nombre de paràmetres lliures que no pas per consideracions teòriques.

L'expressió analítica de la  $k(T)$  ve donada per l'equació d'Arrhenius:

$$K(T) = A \cdot e^{-E/RT} \tag{4}$$

on

$A$  : factor pre-exponencial ( $\text{min}^{-1}$ )

$E$  : l'energia d'activació (kJ/mol)

$R$ : constant dels gasos (8.314 J/Kmol)

Cal dir que en la presentació dels resultats els valors dels logaritmes dels factors preexponencials ( $\ln A$ ) calculats pels diferents mètodes no s'expressen en cap unitat, però cal tenir en compte que en tots els resultats el factor preexponencial (**A**) ve donat en les unitats  $\text{min}^{-1}$ .

Les consideracions S3 i S4 no són de caràcter tan axiomàtic com les S1 i S2. Les expressions analítiques  $f(x)$  i  $k(T)$  estan basades en models físics de reaccions químiques i com es pot veure posteriorment les seves formes analítiques poden ser verificades mitjançant l'obtenció de dades experimentals.

Tenint en compte les equacions (4) i (2) s'obté:

$$\frac{d?}{dT} = \frac{A}{?} \cdot f(?) \cdot e^{?E/RT} \quad (5)$$

Si es considera que la funció  $f(?)$  ve donada per l'equació (3) s'obté:

$$\frac{d?}{dT} = \frac{A}{?} \cdot (1??)^n \cdot e^{?E/RT} \quad (6)$$

Des del punt de vista cinètic de les reaccions heterogènies, l'equació (6) es caracteritza per tres paràmetres: factor pre-exponencial (A), energia d'activació (E) i ordre de la reacció (n). S'han desenvolupat moltes tècniques per obtenir els paràmetres cinètics a partir de les corbes termogravimètriques. Des del punt de vista matemàtic aquestes tècniques consisteixen en obtenir els paràmetres cinètics en base a la mínima desviació de les dades experimentals amb la corba teòrica. Conseqüentment, els paràmetres cinètics no tenen un significat físic i no caracteritzen pròpiament les reaccions químiques, però sí que ens informen sobre la complexitat del procés sota unes certes condicions. També, els paràmetres cinètics varien amb la velocitat d'escalfament o el pes de la mostra. Generalment, els paràmetres A i E calculats a partir de les corbes TG disminueixen amb l'increment de la velocitat, però els valors de n augmenten (Collett i Rand, 1980; Zsakó, 1996; Antal et al., 1999). Aquesta interrelació dels paràmetres cinètics amb la velocitat d'escalfament s'anomena *efecte de compensació cinètica* (o *efecte isocinètic*). Aquest efecte va ser originàriament trobat per reaccions catalítiques heterogènies (Koga et al., 1993). Quan al llarg de la tesi es parla de l'efecte compensació, aquest també pot incloure els errors matemàtics o d'operació que es poden sobreposar amb el fenomen físic i molt difícil de poder ser distingits.

Una de les causes que provoca l'efecte compensació és la inèrcia tèrmica és a dir el gradient tèrmic existent entre la temperatura mesurada pel termoaparell i la temperatura real de la mostra. A velocitats d'escalfament més altes aquest gradient és més acusat i per tant la diferència entre la temperatura que mesura el termoaparell i la temperatura real de la mostra és més gran. A la vegada no és recomana que el termoaparell estigui molt a prop de la mostra ja que després *l'efecte boia* incrementa. Per tant la distància recomanada és 3-4 mm. L'*efecte boia* consisteix en què el flux d'heli empeny el de nitrogen ja que el cabal d'heli és considerablement més elevat provocant que la massa augmenti. Una altra causa físico-química que explica aquest efecte és l'intercanvi d'energia ressonant vibracional entre reactius i ambient molecular (Linert i Jameson, 1989).



Aquesta energia va associada a una freqüència ( $\nu_{iso}$ ) que està relacionada amb la temperatura isocinètica ( $T_{iso}$ ) que ve donada per la següent expressió (Vyazovkin, 1996):

$$\nu_{iso} = k_b \cdot T_{iso} / h$$

on  $k_b$  i  $h$  són les constants de Boltzmann i Planck, respectivament.

Juntament amb aquestes causes físico-químiques cal considerar també les degudes a la imperfecció del mètode (Mianowski i Radko, 1993) en l'estimació dels paràmetres cinètics com al conjunt de causes principals que donen lloc a l'efecte compensació.

L'efecte compensació obeeix a una relació lineal entre el factor preexponencial i l'energia d'activació de la forma

$$\ln A = a + bE \quad (iv)$$

on

$$a = \ln k_i$$

$$b = 1/(RT_{iso}) \quad b > 0$$

En experiments de piròlisi, aquesta relació indica l'existència d'una temperatura isocinètica  $T_{iso}$  a la que a velocitat constant té el mateix valor  $k_i$ . Aquesta invariabilitat de la velocitat  $k$ , a la temperatura  $T_i$  ha estat utilitzada per diferents autors per estudiar la fiabilitat dels paràmetres cinètics calculats a partir d'un mètode determinat (Zsakó, 1996; Vyazovkin, 1996) i per establir relacions isocinètiques en sistemes no isotèrmics basats en la conversió constant (Vyazovkin i Linert, 1995a).

Un dels objectius de l'estudi cinètic de les mostres (carbons i pissares bituminoses) és trobar les expressions analítiques de les funcions  $f(\alpha)$  i  $k(T)$  de les equacions (1) o (2), o si les concicions S3 i S4 són acceptades, trobar els valors dels tres paràmetres que intervenen en les equacions (3) i (4): l'ordre de la reacció ( $n$ ), energia d'activació ( $E$ ) i el factor preexponencial ( $A$ ).

**En conclusió** es tracta d'estudiar quina cinètica regeix aquestes mostres en l'interval on la pèrdua de pes és màxima.

Els mètodes cinètics no-isotèrmics es classifiquen en dos tipus: **diferencials** i **integrals**. La principal diferència entre els dos mètodes rau en el càlcul dels paràmetres cinètics: (1) els mètodes diferencials calculen els paràmetres cinètics en un punt donat mentre que en (2) els mètodes integrals, els paràmetres cinètics calculats, resulten ser el promig d'un interval considerat. Si suposem que P és un paràmetre cinètic, la relació de P calculada pels mètodes diferencials ( $P_d$ ) i la calculada pels mètodes integrals ( $P_i$ ) és la següent:

$$P_i = \frac{1}{(T_i - T_o)} \int_{T_o}^{T_i} P_d(x,y) dx dy \quad (7)$$

on  $T_i - T_o$  i  $T = T - T_o$  són els intervals dels dos grups de dades experimentals que es tenen en compte.

Una altra criteri per classificar aquests mètodes és prenen consideració del nombre de corbes termogravimètriques utilitzades a diferents velocitats d'escalfament (Sestak *et al.*, 1973; Segal *et al.*, 1983; Dollimore *et al.*, 1993). Així doncs tenim els mètodes basats en una única corba a velocitat d'escalfament constant i els mètodes basats a partir de varies corbes a diferents velocitats d'escalfament constants.

**L'objectiu d'aquest capítol** és aprofundir en l'estudi de diferents mètodes integrals i diferencials que estimen els paràmetres cinètics a partir d'una i varies corbes.

El càlcul dels paràmetres cinètics a partir d'aquests mètodes es basa a partir de variables principals ( $\theta$ ,  $t$ ,  $T$ ) i secundàries;  $d\theta/dt$ ,  $d\theta/dT$ ,  $\theta_o$  o la integral  $\int \exp(-E/RT) dT$ . El càlcul d'aquestes últimes variables requereix de les següents aproximacions (A1):

**A1.-** Avaluar la velocitat constant  $\theta = dT/dt$ .

Teòricament aquest valor es determina prèviament pel programa termogravimètric però en realitat a causa d'efectes tèrmics de la pròpia reacció, aquest valor pot diferir del programat. Si el mètode considerat és integral, aleshores la velocitat d'escalfament es considera com un valor mig en l'interval considerat.

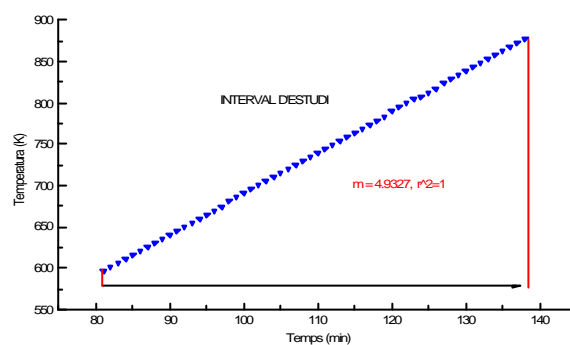
Així doncs, aquesta pot ser estimada com:

$$\theta_{ij} = \frac{T_j - T_i}{t_j - t_i} \quad (8)$$

on  $T$  és la Temperatura i  $t$  és el temps en l'interval  $[i,j]$ .

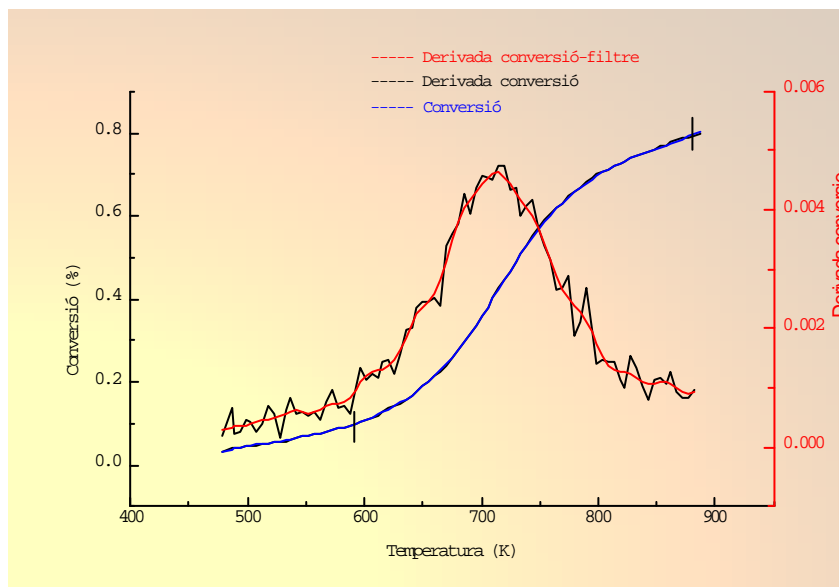
El nostre estudi es centra en l'interval on la velocitat d'escalfament és pràcticament igual a la programada. Si representem les dades de temperatura (K) respecte el temps (min) i calculem els pendents de les rectes (velocitats d'escalfament) s'obtenen els següents valors per Mequinensa (**fig.2**) i Cañizara respectivament: 4.9327 i 4.9296 a la velocitat programada de 5°C/min; 15.258 i 15.166 a 15°C/min; 25.875 i 25.335 a 25 °C/min. Aquests petits canvis en la velocitat de les dues mostres gairebé no afecten els paràmetres cinètics. Per tant es pot considerar com a vàlida la relació  $k = A e^{-E_a/RT}$ .

**Fig.2.-** Variació de la temperatura respecte el temps pel carbó de Mequinensa a 5°C/min.

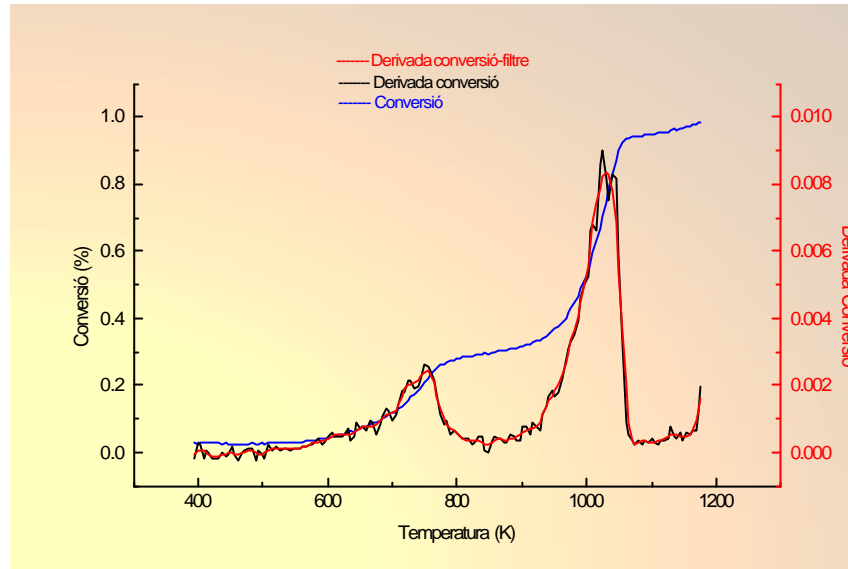


**A2.-** Els valors de  $d\alpha/dT$  a diferents temperatures els calcula automàticament el programa Microsoft Origin considerant la derivada en cada punt de la corba. S'ha utilitzat un filtre pel càlcul de la primera i segona derivades de la conversió a la velocitat de 5°C/min en totes les mostres estudiades (**fig.3,4**).

**Fig.3.-** Conversió/derivada conversió vs. temperatura (K) per Mequinensa a 5°C/min.



**Fig.4.-** Conversió i derivada conversió amb filtre vs temperatura per Ribesalbes-3 a 5°C/min.



**A3.-** Els valors de  $d^2\alpha/dT^2$  a diferents temperatures també els calcula automàticament el programa Microsoft Origin en cada punt de la corba.

**A4.-** La integral  $\int_{T_m}^{T_n} k(y)dy$  és aproximada pel teorema del valor mig.

**A5.-** Aproximació de Doyle (Doyle, 1961): per aplicar aquesta aproximació s’ha de considerar que per  $\alpha = 0$  es compleix

$$\int_0^{T_0} k(y)dy \approx 0 \quad (10)$$

on  $T_0$  és la temperatura més gran a la que  $\alpha$  és encara nul.la.

**A6.-** Aproximació de Flynn-Wall-Ozawa (Opfermann i Kaisersberger, 1992): Per diversos experiments no-isotèrmics considerats a vàries velocitats d’escalfament el valor  $\alpha=0$  esdevé gairebé a la mateixa temperatura,  $T_0$ , en totes les corbes termogravimètriques.

**A7.-** Aproximació de Kissinger (Kissinger, 1957): suposa que el punt d'inflexió de la corba termogravimètrica ( $\alpha_{\max}$ ,  $T_{\max}$ ) obtingut per cada velocitat d'escalfament es considera constant:

$$\alpha_{\max} = \text{constant}$$

Tenint en compte aquesta aproximació es pot suposar  $f(\alpha)_{\max} = \text{constant}$ .

Cal dir que la temperatura on la conversió és màxima teòricament ha de ser la mateixa on la pèrdua de pes és màxima. En realitat una petita variació en aquestes temperatures degut a desviacions en el càlcul de les derivades. Per això s'ha considerat la temperatura i conversió màximes deduïdes de les corbes corresponents a les derivades.

**A8.-** En determinats intervals de la reacció i depenent del tipus de reacció es pot considerar:

$$\alpha = C_1 T + C_2$$

on  $C_1$  i  $C_2$  són constants.

Per tal de comparar els diferents mètodes d'estimació dels paràmetres cinètics s'utilitzen dues definicions basades en les descrites pels autors Popescu i Segal, 1998:

**D1:** Un mètode és més general que un altre si utilitza menys consideracions ( $S_i$ ) per a desenvolupar-lo.

**D2:** Un mètode és més aproximat que un altre quantes més aproximacions ( $A_i$ ) utilitzem per a obtenir l'equació en la que es basa.

La comparació dels diferents mètodes tindrà en compte el nombre de consideracions ( $S_i$ ) i aproximacions ( $A_i$ ) utilitzades pel càlcul dels diferents paràmetres cinètics, per això cada mètode es caracteritzarà per un valor anomenat **valor del mètode** (Popescu i Segal, 1998). Aquest valor però no serà suficient per establir el mètode més aproximat en el càlcul dels paràmetres cinètics ja que cal tenir en compte el grau d'aproximació en el càlcul de les derivades ( $d\alpha/dT, d^2\alpha/dT^2$ ) i la integral (10). Per demostrar la validesa d'un mètode més que utilitzar el valor del mètode els càlculs s'han basat en simular les equacions per tal de comparar-les amb les dades experimentals obtingudes, ja que com es demostrarà el valor del mètode no reflecteix el grau de fiabilitat.

Els mètodes diferencials i integrals considerats pel càlcul dels paràmetres cinètics i ordre de la reacció a partir d'una i diverses corbes termogravimètriques es presenten a continuació.

### 3.- MÈTODES CINÈTICS

#### 3.1.- PARÀMETRES OBTINGUTS A PARTIR D'UNA CORBA

##### Mètodes diferencials

Aquests mètodes es basen en l'equació (5) expressada en forma de logaritmes:

$$\ln \frac{1}{f(T)} \cdot \frac{df(T)}{dT} = \frac{E}{RT} + \ln \frac{A}{T} \quad (11)$$

Així doncs per diverses formes analítiques de  $f(T)$  es representen les rectes

$$\ln \frac{1}{f(T)} \cdot \frac{df(T)}{dT} \text{ vs } \frac{1}{T}$$

donant diferents coeficients de correlació. La forma analítica de  $f(T)$  idònia serà la que li correspongui un millor coeficient de correlació. Del pendent de la recta s'obté l'energia d'activació (E) i de l'ordenada a l'origen el factor preexponencial (A). Aquest mètode és conegut com el mètode de Friedman (Friedman, 1963). Una llista de les equacions de reacció mitjançant l'equació (11) va ser presentada per Sharp *et al.*, (1966) i més endavant modificada per Keatch i Dollimore, (1975) i Brown, (1988). Recentment la determinació dels paràmetres cinètics a partir de l'equació (11) ha estat qüestionada (Wilburn, 1999). Aquest autor, mitjançant programes de simulació afirma que l'equació és vàlida quan té lloc només una reacció i l'energia d'activació és constant al llarg de la reacció.

Si comptem el nombre de consideracions i aproximacions que requereix aquest mètode s'obté: consideracions S1, S2 i S4 i aproximacions A1 i A2; ja que la funció  $f(T)$  s'obté de la **taula 2** sense considerar l'aproximació S3. Segons les definicions D1 i D2 aquest mètode té un valor **3S2A**.

?? Una variant d'aquest mètode s'obté utilitzant l'operador increment (?): L'ús d'aquest operador en l'eq. (11) en resulta la següent expressió:

$$\ln(d\tau/dT) = \ln f(\tau) - (E/R) \tau (1/T) \tag{12}$$

Si es considera  $\tau (1/T) = C$  (constant) aleshores cal representar la recta  $\{\ln (d\tau /dT) \text{ vs. } \ln f(\tau)\}$ , de manera que la forma analítica de  $f(\tau)$  més adient sigui la que li correspongui un pendent més proper a la unitat. El valor de la coordenada a l'origen serà igual a  $-E.C/R$  que ens permetrà avaluar el valor de l'energia d'activació. El valor del factor pre-exponencial s'obté per càlcul directe de l'eq. (4).

Aquest mètode ha estat proposat per Freeman i Carroll (Freeman i Carroll, 1958) i li correspon un valor **3S2A** (consideracions S1, S2 i S4 i aproximacions A1 i A2).

Si s'aplica la derivada a l'eq. (5) s'obté una *equació diferencial de segon ordre* la qual ens permet avaluar els paràmetres cinètics:

$$\frac{d^2\tau}{dT^2} \tau \frac{d\tau}{dT} \frac{E}{RT^2} \tau \frac{f(\tau)}{f'(\tau)} \cdot \frac{d\tau}{dT} \cdot T^2 \tag{13}$$

Si es considera S3 i s'aplica a l'equació (13) s'obté:

$$T^2 \cdot \frac{d^2\tau/dT^2}{d\tau/dT} \tau \frac{E}{R} \tau \frac{n}{1-\tau} \frac{d\tau}{dT} T^2 \tag{14}$$

Representant

$$\tau T^2 \cdot \frac{d^2\tau/dT^2}{d\tau/dT} \tau \text{ vs } \tau \frac{1}{1-\tau} \frac{d\tau}{dT} T^2$$

s'obté una recta el pendent de la qual en resulta l'ordre de reacció, n, i l'ordenada a l'origen permet avaluar l'energia d'activació E. El factor preexponencial es calcula directament de l'eq. (6).

Aquest mètode ha estat desenvolupat per Vachuska i Voboril (1971). Aquest mètode utilitza les consideracions S1, S2, S3 i S4 i les aproximacions A1, A2 i A3; per tant té un valor **4S3A**.

### Mètodes integrals

Aquests mètodes es basen en l'eq. (5) escrita en forma integral:

$$\int_m^n \frac{d?}{f(?)} = \frac{A}{?_{mn}} \int_m^n \exp(-E / Ry) dy \quad (15)$$

on  $\int_m^n \frac{d?}{f(?)} = g_{mn}$

La integral de la temperatura pot ser avaluada per sèries o pel teorema del valor mig per integrals definides. Si es considera el segon procediment s'obté:

$$g_{mn} = (T_n - T_m) \cdot \exp(-E/RT_i) \quad (16)$$

La integral de la conversió corresponent a la banda esquerra de l'equació (15),  $g_{mn}$ , pot ser calculada per la forma analítica  $f(?)$  més adient.

Introduint l'equació (16) en la (15) i aplicant logaritmes s'obté:

$$\ln g_{mn} (?) = \ln(T_n - T_m) + \frac{-E}{RT_i} + \ln \left\{ \frac{A}{?_{mn}} \right\} \quad (17)$$

On  $T_i \in [T_m, T_n]$ . El valor de  $T_i$  pot ser aproximat per sèries o polinomis o simplement prenent el valor mig:

$$T_i = (T_m + T_n) / 2 \quad (18)$$



Considerant diverses formes analítiques de  $g(T)$  a partir de la **taula 1** es representa:

$$\ln \left( \frac{g_m(T)}{T^n} \right) \text{ vs } 1/T$$

obtenint-se rectes amb diferents coeficients de correlació.

El millor coeficient de correlació indicarà la forma més adient de  $f(T)$  i el pendent té el valor  $E/R$  que ens permet avaluar l'energia d'activació,  $E$ ; l'ordenada a l'origen és igual a  $\ln(A/g_m)$  d'on es calcula el factor pre-exponencial.

Aquest mètode ha estat proposat per Popescu i Segal (1998). Aquest mètode utilitza les consideracions S1, S2 i S4 i les aproximacions A1 i A4; per tant té un valor **3S2A**.

*?? Amb velocitat lineal i l'aproximació A5:* Molts mètodes integrals utilitzen com a límits inferiors uns valors en concret. En aquest cas els límits de la integral de l'equació (15) es prenen com:

$$T_m = 0 \text{ i } T_n = 0$$

Utilitzant l'aproximació A5 en l'equació (17) s'obté:

$$\ln g(T) - \ln T - \frac{E}{RT} = \ln \left( \frac{A}{T} \right) \tag{19}$$

Els subíndexs utilitzats en l'equació (15) es suprimeixen ja que les variables corresponents al subíndex  $m$  són nul·les.

Si es considera

$$Ti = \frac{T}{1 - \frac{RT}{E} \cdot \ln h(RT/E)} \tag{20}$$

Per diverses formes de la funció  $h(RT/E)$  s'obtenen diferents mètodes (**taula 2**).

L'equació (16) mitjançant algunes aproximacions queda modificada en la següent expressió:

$$\ln g(\gamma) + s \ln T + \frac{E}{RT} + \ln \left\{ \frac{A}{\gamma} \right\} + L \quad (21)$$

Representant:

$$\{ \ln g(\gamma) + s \ln T \} \text{ vs } \{ 1/T \}$$

s'obté una recta el pendent de la qual ens permetrà avaluar l'energia d'activació, E, i l'ordenada a l'origen ens permet calcular el factor preexponencial.

En la majoria de casos  $E \approx 10^5$  J/mol i  $\{(RT/E) \cdot \ln[h(RT/E)]\} \approx 10^{-2}$

Així doncs l'equació (20) queda reduïda a  $T_i \approx T$ .

Les equacions (19) i (21) estan basades en l'ús de les consideracions S1, S2 i S4 i les aproximacions A1, A4 i A5. Per tant aquest mètode té un valor **3S3A**.

**Taula 2.-** Valors de s, L i les diferents formes de h(1/x) de diferents mètodes integrals.

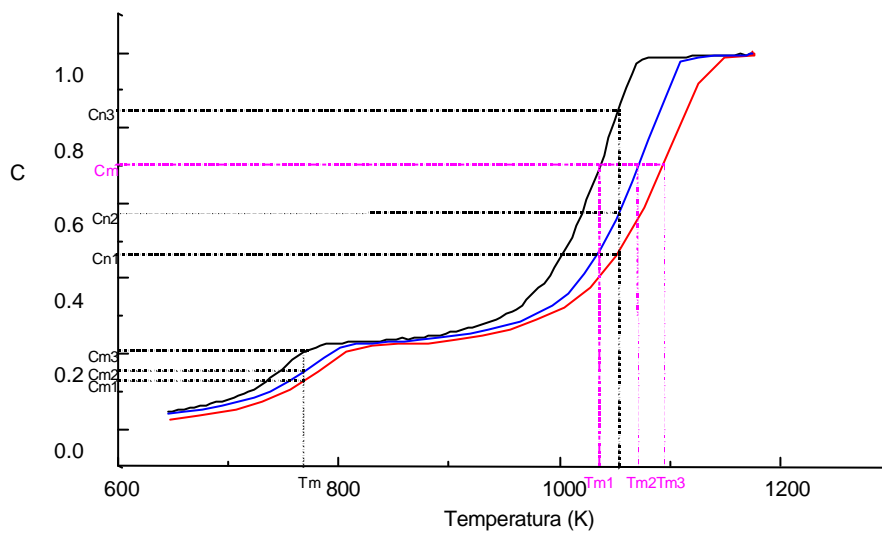
H(1/x)	Mètode integral	Valor s	Valor de L
$1/x(1-2/x)$	Coats- Redfern	2	$\ln[R/E(1-2/x)]$
$1/x[1/(1+2/x)]$	Gorbachev	2	$\ln\{R/E[1/(1+2/x)]\}$
	Fynn-Wall-Ozawa	0	$\ln(E/R) - 5,33$
$1/x\{(1-2/x)/[(1-5/x^2)]\}$	Agrawal	2	$\ln\{R/E[(1-2/x)/(1-5/x^2)]\}$
On $x = RT/E$			

Dels mètodes presentats en la **taula 2** el més utilitzat en l'estudi cinètic de la combustió de lignits és el mètode de Coats i Redfern (Kök, 1997; Kök *et al.*, 1997).

### 3.2.- PARÀMETRES CINÈTICS A PARTIR DE DIFERENTS CORBES

Les dades experimentals s'obtenen a partir de N corbes termogravimètriques a diferents velocitats d'escalfament tal i com s'observa en la **fig.5**.

**Fig.5.-** Corbes termogravimètriques (conversió C, T) a diferents velocitats d'escalfament.



#### Mètodes diferencials

L'equació (2) lleugerament modificada pot expressar-se:

$$\frac{dC}{dT} \cdot \frac{1}{f(C)} = \frac{k(T)}{?} \quad (22)$$

L'equació (22) permet obtenir la forma analítica de k(T) i f(?) mitjançant dues condicions:

?? *Considerant T = constant:* Considerant temperatures constants  $T_m, T_n,$  etc. s'obtenen a N velocitats per cada T-línia, parells de valors  $(v_{m1}, T_1) \dots (v_{mN}, T_N)$ . Per cada parell de valors es representa:

$$\ln \frac{d?}{dT} \cdot \frac{1}{f(?)} \cdot ?^i \text{ vs } \ln \frac{?}{?} \cdot ?^i \text{ i } \{1, 2, \dots, N\}$$

i resulta una línia recta de pendent  $k(T)$  i la forma analítica de  $f(?)$  més idònia és la que li correspongui l'ordenada a l'origen més propera a zero. Una altra alternativa és incloure el punt (0,0) com un punt més de la recta i calcular el coeficient de correlació. D'aquesta manera la forma analítica de  $f(?)$  pot ser determinada a cada temperatura sense prèviament suposar l'equació matemàtica que defineix  $k(T)$  i evidentment els valors de l'energia d'activació (E) i factor preexponencial (A). Els pendents calculats, que representen els valors de  $k(T)$  a cada temperatura ( $T_m, T_n,$  etc.) poden ser utilitzats per representar:

$$k(T) \text{ vs } \ln \frac{d?}{dT} \cdot ?$$

Si els punts s'aproximen a una línia recta la forma analítica de  $k(T)$  donada per l'eq. (4) (equació d'Arrhenius) es confirma. D'altra banda el pendent d'aquesta recta permet avaluar l'energia d'activació, E, i l'ordenada a l'origen té el valor  $\ln A$ , d'on en resulta el factor preexponencial. Aquest mètode utilitza les consideracions S1 i S2 i les aproximacions A1 i A2 i permet verificar la forma analítica de  $k(T)$ .

Per tant el valor del mètode és **2S2A**.

A l'aplicar aquest mètode s'ha considerat com a vàlida la  $f(?)$  de l'equació (3). Per tant per cada temperatura s'obté una  $f(?)$  i els paràmetres cinètics resulten ser la mitjana en tots els intervals considerats a temperatures constants.

?? *Considerant ? = constant:* Per aquesta condició es necessari suposar conversions constants  $?_m = \text{constant}, ?_n = \text{constant},$  etc. que intersecten amb N corbes obtingudes a N velocitats d'escalfament. D'aquesta forma s'obtenen parells de valors  $(T_{m1}, ?_1) \dots (T_{mN}, ?_N)$  (**fig.5**).

Representant:

$$k(T) \text{ vs } \ln \frac{d?}{dT} \cdot ?$$

resultarà una sèrie de punts lineals que per una correcta  $k(T)$  l'ordenada a l'origen ha de ser propera al punt (0,0). Si l'eq. (4) s'accepta per  $k(T)$  (consideració S4) es pot expressar la següent equació en forma logarítmica:

$$\ln \left( \frac{d\alpha}{dT} \right) = \frac{E}{RT} + \ln[A \cdot f(\alpha)] \quad (23)$$

i representant

$$\ln \left( \frac{d\alpha}{dT} \right) \text{ vs } 1/T$$

permet calcular a partir de la pendent el valor de l'energia d'activació. Una vegada determinada la forma de  $f(\alpha)$  de l'eq.22 es pot calcular el valor del factor preexponencial a partir d'extrapolacions.

L'equació (23) va ser proposada per Friedman (Friedman, 1963).

Els valors de les ordenades a l'origen  $\ln[A \cdot f(\alpha)]$  a diferents graus de conversió  $\alpha_m, \alpha_n$  etc. permeten verificar la forma de  $f(\alpha)$ :

$$w(\alpha) = \ln f(\alpha) + \ln A \quad (24)$$

Representant  $w(\alpha)$  vs  $\ln f(\alpha)$  en resulta una línia recta el pendent de la qual ha de ser el més pròxim a la unitat pel valor més adient de  $f(\alpha)$ . L'ordenada a l'origen permet calcular el factor preexponencial.

L'equació (24) és una ampliació del mètode de Friedman (1963).

Aquest mètode requereix les consideracions S1, S2 i S3 i les aproximacions A i A2, per tant el valor del mètode serà **3S2A**.

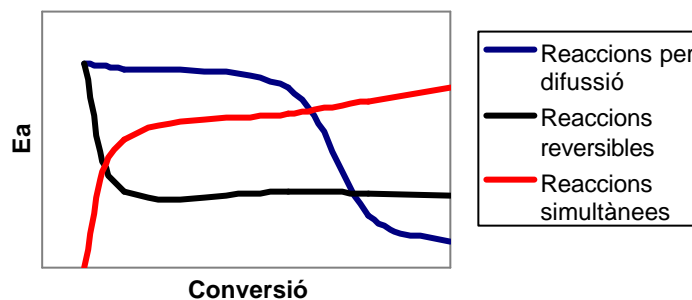
Aquest mètode permet estudiar l'evolució de l'energia d'activació, factor preexponencial amb la conversió, és a dir identificar l'esquema cinètic que regeix aquestes reaccions.

Vyazovkin (1996) utilitza el terme esquema cinètic en comptes de mecanisme de reacció, ja que mecanisme s'entén com el conjunt de passos que intervenen en un procés. Aquesta informació no es pot obtenir per anàlisi tèrmica. Només les reaccions que fan canviar la propietat mesurada són susceptibles de ser observades per termogravimetria. Per això es defineix esquema cinètic com el conjunt de reaccions que fan canviar una propietat física mesurada per termogravimetria.

La dependència de l'energia d'activació amb la conversió permet caracteritzar processos complexes en els quals intervenen reaccions simultànies o competitives, consecutives, reversibles i reaccions per difusió (Vyazovkin 1996, Vyazovkin i Dollimore, 1996) tal i com s'observa en la **figura 6**.

Una dependència decreixent de l'energia d'activació amb la conversió correspon a un esquema cinètic d'una reacció reversible endotèrmica seguida d'una reacció irreversible. L'energia d'activació a conversions baixes està limitada per la suma de l'energia d'activació d'una reacció irreversible i l'entalpia de la reacció reversible i a conversions altes per l'energia d'activació de la reacció irreversible.

**Fig.6.-** Dependència de l'energia d'activació amb la conversió de processos complexes.



Considerant les dues alternatives a partir de l'equació (22) es pot concloure: (i) per la condició  $T = \text{constant}$  es poden determinar les formes locals de  $f(\alpha)$ , confirmant la validesa de l'equació (3) i a la vegada permet calcular els valors de l'energia d'activació ( $E$ ) i factor preexponencial ( $A$ ). Val a dir que la forma analítica de  $f(\alpha)$  és determinada per cada temperatura constant ( $T_m$  o  $T_n$ ) mentre que els valors de l'energia d'activació i factor preexponencial són determinats en el rang considerat de totes les temperatures constants ( $T_m, T_n \dots$ ); (ii) la condició  $\alpha = \text{constant}$  permet determinar la forma local de  $k(T)$  i si l'eq. (4) és confirmada, permet calcular el valor local de l'energia d'activació. També s'obté la forma analítica de  $f(\alpha)$  i el valor del factor preexponencial  $A$ .

Val a dir que l'energia d'activació és calculada per a cada valor del grau de conversió ( $\alpha_m$  o  $\alpha_n$ ) mentre que la forma analítica de  $f(\alpha)$  i el valor del factor preexponencial són obtinguts en els diferents rangs de conversions ( $\alpha_m, \alpha_n \dots$ ) cadascun d'ells considerats constants a les diferents velocitats.

Utilitzant un operador diferencial: el punt on la temperatura és màxima ( $T_{max}$ ) compleix la següent condició:

$$\frac{d^2f}{dT^2} \Big|_{max} = 0$$

Amb aquestes condicions l'equació (11) es pot expressar com:

$$\frac{E}{RT_{max}^2} = f'(T_{max}) \cdot \frac{A}{T_{max}} \cdot e^{-E/RT_{max}} \quad (25)$$

Tenint en compte l'aproximació de Kissinger (A7):  $f'(T)$  constant  
 Aplicant logaritmes i reordenant termes s'obté:

$$\ln \left( \frac{f'(T)}{T^2} \right)_{max} = \text{sign}(f') \cdot \frac{E}{RT_{max}} + \ln(f'(T_{max})) - \frac{AR}{E} \quad (26)$$

On  $\text{sign}(f')$  representa el signe de la derivada de  $f(T)$ . Com que A i E són constants i  $f'(T)$  és aproximadament constant (A7) aleshores es pot representar:

$$\ln \left( \frac{f'(T)}{T^2} \right)_{max} \text{ vs } \text{sign}(f') \cdot \frac{1}{T_{max}}$$

i permet avaluar el valor de l'energia d'activació a partir de la pendent.

Per tal d'avaluar la forma analítica de  $f(T)$  així com el factor preexponencial cal tenir en compte altres consideracions. Per tant aquest mètode ens permet calcular l'energia d'activació, E, sense suposar prèviament l'ordre de reacció o la forma analítica de  $f(T)$ . Aquest mètode desenvolupat per Kissinger (Kissinger, 1957) utilitza les consideracions S1, S2 i S4 i les aproximacions A1 i A7. Per tant té un valor **3S2A**.

Un altre mètode utilitzat per calcular els paràmetres cinètics en el punt de  $T_{max}$ , resulta de substituir S3 i S4 a l'equació (1) i derivar respecte la temperatura amb la condició  $d^2f/dT^2|_{max} = d^2f/dt^2|_{max} = 0$ , resultant la següent equació:

$$\frac{E}{RT_m^2} = \frac{df}{dT} \cdot \frac{n}{T} + \frac{1}{A} \cdot \frac{dA}{dT} - \frac{1}{RT_m^2} \cdot \frac{dE}{dT} + \ln(1+m) \cdot \frac{dn}{dT} \quad (27)$$

Si els paràmetres cinètics no varien amb la conversió aleshores els termes  $dA/d\tau$ ,  $dE/d\tau$ ,  $dn/d\tau$  són nuls i l'equació queda simplificada :

$$\frac{E}{RT_m^2} \tau \frac{d\tau}{dT} \frac{m}{1 - \tau} \frac{n}{1 - \tau} \tau n \cdot \frac{A}{\tau} \cdot \exp \left( - \frac{E}{RT_m} \right) (1 - \tau)^{n-1} \quad (28)$$

Si s'apliquen logaritmes a l'equació (28) s'obté:

$$\ln \left( \frac{\tau}{RT_m^2} \cdot \frac{1 - \tau}{n} \right) \tau \ln A - \ln \frac{E}{R} - \frac{E}{RT_m} \quad (29)$$

Una altra equació utilitzada pel càlcul dels paràmetres cinètics a partir de les corbes termogravimètriques obtingudes a diferents velocitats d'escalfament basat en la condició de la temperatura màxima és l'equació de Friedman. Aquesta s'obté derivant l'equació (1), aplicant logaritmes i considerant el punt de temperatura màxima. Amb aquestes modificacions l'equació (1) s'expressa de la forma:

$$\ln \left( \tau \frac{d\tau}{dT} \right) \tau \ln A - \frac{E}{RT_m} \quad (30)$$

La determinació de l'energia d'activació d'una reacció a partir d'experiments dinàmics d'anàlisi tèrmica a partir de les equacions (25) i (29) es basen en la dependència que existeix entre la temperatura del pic que representa la màxima velocitat de reacció ( $T_p$ ) i la velocitat d'escalfament. La fiabilitat d'aquests mètodes disminueix amb la dependència dels paràmetres cinètics obtinguts a diferents velocitats amb les variables calculades (conversió, temperatura, temps).

### Mètodes integrals

L'equació (2) escrita en forma integral és:

$$\int_m^n \frac{dx}{f(x)} = \frac{1}{T_m} \cdot \int_m^n k(y) dy \quad (31)$$



Tenint en compte:

$$\int_m^n \frac{dx}{f(x)} = g_{mn}(T)$$

i mitjançant les equacions (9) i (31) queda modificada de la següent forma:

$$g_{mn}(T) = \frac{1}{\vartheta_{mn}} \cdot \vartheta_{mn}(T) \quad (32)$$

A partir d'aquestes equacions hi ha dues alternatives per utilitzar l'equació (32):

?? *Considerant  $T = constant$* : aquesta condició implica utilitzar parells de valors  $(T_m, T_n)$  que intersecten amb les N corbes donant parells de valors  $(\vartheta_m, \vartheta_n)$ , on N són el nombre de velocitats d'escalfament  $\vartheta_i, i \in \{1, 2, \dots, N\}$ .

$T_m$  i  $T_n$  tenen el mateix valor per a cadascuna de les N velocitats, la integral  $\vartheta_{mn}(T)$  hauria de ser constant.

Així doncs representant:

$$\vartheta_{mn}(T)_i \text{ vs } \frac{1}{\vartheta_{mni}}$$

on  $g_{mn}(T)$  és calculada per a cada parell de valors  $(\vartheta_m, \vartheta_n)$ , en resulta una recta el pendent de la qual ha de ser  $\vartheta_{mn}(T)$  i l'ordenada a l'origen el punt (0,0).

En aquest cas es calcula la forma analítica de  $f(\vartheta)$  sense fer cap suposició de la forma de  $k(T)$ .

Els valors dels pendents  $\vartheta_{mn}(T)$  per a cada parell de temperatures  $(T_m, T_n)$  poden ser utilitzats per determinar una forma analítica semblant a la  $k(T)$ . Mitjançant el teorema de valor mig es pot expressar la integral:

$$\vartheta_{mn} = \int_{T_m}^{T_n} k(y) dy = (T_n - T_m) \cdot k(T_i) \quad (33)$$

on  $T_i \in [T_m, T_n]$ . Representant  $\{\ln[\vartheta_{mn}/(T_n - T_m)] \text{ vs. } 1/T_i\}$  en resulta una línia recta només si  $k(T)$  verifica l'eq. Arrhenius (eq.4). El pendent de la recta serà igual a  $E/R$  d'on s'estima el valor de l'energia d'activació.

L'ordenada a l'origen permet obtenir el valor del factor preexponencial, A. El valor de  $T_i$  pot ser estimat com la mitjana de temperatures (eq.18.). En conclusió, el mètode requereix les consideracions S1 i S2 i les aproximacions A1 i A4. Per tant té un valor **2S2A**.

*Considerant  $g_{mn} = constant$ :* Els parells de valors  $(T_m, T_n)$  intersecten amb N corbes donant lloc a parells de valors  $(T_m, T_n)$  i corresponents a N velocitats d'escalfament  $\{i, i \in \{1, 2, \dots, N\}\}$ . Si s'accepta l'equació (3) com a vàlida i es considera el teorema del valor mig per avaluar la integral de la temperatura tal i com s'ha indicat en l'eq. 32 es pot expressar de la següent forma després d'aplicar-hi logaritmes i reordenar els termes:

$$\ln \left( \frac{g_{mn}}{T_n} \right) - \frac{E}{RT_i} = \ln \left( \frac{A}{g_{mn}} \right) \quad (34)$$

Representant:

$$\ln \left( \frac{g_{mn}}{T_n} \right) - \frac{E}{RT_i} \text{ vs } \frac{1}{T_i}$$

en resulta una línia recta el pendent de la qual dona l'energia d'activació, E pel rang  $(T_m, T_n)$ . El valor de  $T_i$  es pot aproximar emprant l'eq. (18). Els valors de l'ordenada a l'origen  $u(T_i)$  obtinguts per parells de valors  $(T_m, T_n)$ , i igual a  $\ln A/g_{mn}(T_i)$  permet representar:

$$u(T_i) \text{ vs } \ln g_{mn}(T_i)$$

Aquesta representació permet avaluar la forma de  $f(T_i)$  ja que la funció més propera és la que li correspongui un pendent més proper a  $-1$ . La forma analítica obtinguda a partir d'aquest mètode pot ser contrastada amb l'obtinguda prèviament. L'ordenada a l'origen correspon al valor de  $\ln A$ . Aquest mètode té un valor **3S2A** ja que requereix les consideracions S1, S2 i S3 i les aproximacions A1 i A4.

En conclusió, a partir de l'equació (32) es poden obtenir els paràmetres cinètics considerant: (i)  $T = \text{constant}$  on s'avaluarà la forma analítica de  $f(T)$  per a cada interval de temperatura considerat i es calculen els corresponents valors de l'energia d'activació,  $E$ , i factor preexponencial,  $A$  que corresponen a valors promitjos de tots els intervals de temperatura considerats; (ii) per la condició  $f(T) = \text{constant}$  es pot confirmar la validesa de l'equació (4) per l'interval de conversions i calcular el valor de l'energia d'activació en aquest interval. La forma de  $f(T)$  i el valor del factor preexponencial també es poden obtenir i corresponen als valors mitjos de tots els intervals de temperatures considerats. Aquest mètode, considerant les dues variants (i) i (ii) té un valor: **2S2A**: consideracions S1 i S2 i aproximacions A1 i A2.

A partir dels mètodes integrals (utilitzant dades amb una o més velocitats) el principal problema és l'aproximació  $T_i$  emprada per a calcular els valors de l'energia d'activació,  $E$ , i factor preexponencial,  $A$ , respectivament. Cal tenir en compte que per utilitzar l'aproximació  $T_i$  s'ha considerat l'aproximació A5, pels mètodes basats en una corba i A5 i A6 pels mètodes amb vàries corbes. Segons la definició D2, l'exactitud dels mètodes integrals és igual o inferior que l'aconseguida en els mètodes diferencials. Per millorar-la es modifiquen lleugerament les equacions (17) i (34) obtenint-se l'equació:

$$\ln \left( \frac{g_m}{g_n} \right) - \ln(T_n - T_m) - \ln g_{mn}(T) - \ln A - \frac{E}{RT_i} \quad (35)$$

Ja que  $T_i \in (T_m, T_n)$  es pot considerar l'equació (35) de la forma.

$$\ln \left( \frac{g_m}{g_n} \right) - \ln(T_n - T_m) - \ln g_{mn}(T) - \ln A - \frac{E}{RT_m} \quad (36)$$

i respectivament:

$$\ln \left( \frac{g_m}{g_n} \right) - \ln(T_n - T_m) - \ln g_{mn}(T) - \ln A - \frac{E}{RT_n} \quad (37)$$

Així doncs en comptes de tenir un valor de l'energia d'activació s'obté un rang de valors compresos entre una energia mínima ( $E_{\min}$ ) i energia màxima ( $E_{\max}$ ). Introduint aquests valors en les eq. (36) i (37) respectivament, s'obtenen:

$$\ln \left( \frac{g_m}{g_n} \right) - \ln(T_n - T_m) - \ln g_{mn}(T) - \ln A - \frac{E_{\min}}{RT_m} \quad (38)$$

$$\ln g_{mn} \ln(T_n T_m) \ln g_{mn} (?) \ln A \frac{E_{max}}{RT_n} \quad (39)$$

De les eq. (38) i (39) els valors  $E_{min}$  i  $E_{max}$  es poden obtenir de la següent forma: **(a)** si el mètode requereix dades d'una simple corba a velocitat lineal constant les eq. (38) i (39) substitueixen l'equació (17) i s'utilitzen representant:

$$\ln g_{mn} / (T_n T_m) \text{ vs } 1/T_m \quad (P1)$$

i

$$\ln g_{mn} / (T_n T_m) \text{ vs } 1/T_n \quad (P2)$$

els pendents d'aquestes dues representacions permeten obtenir els valors de  $E_{min}$  i  $E_{max}$  respectivament. L'ordenada a l'origen, suposadament constant serà  $\ln A / g_{mn}$ , de manera que avalua el valor del factor preexponencial en un punt donat.

**(b)** Si les dades les s'obtenen a partir de diferents corbes a diferents velocitats les eq. (38) i (39) substitueixen l'eq. (34) de manera que:

$$\ln g_{mn} / (T_n T_m) \text{ vs } 1/T_m \quad (P3)$$

i

$$\ln g_{mn} / (T_n T_m) \text{ vs } 1/T_n \quad (P4)$$

Els valors dels pendents resulten  $E_{min}$  i  $E_{max}$  respectivament. L'ordenada a l'origen serà  $\ln A / g_{mn} (?)$ . El valor de  $g_{mn} (?)$  és constant, per tant el factor preexponencial es calcula en un sol punt i no en un rang de valors.

El fet de considerar uns límits de l'energia d'activació [ $E_{min}$ ,  $E_{max}$ ] permet prescindir de l'aproximació A4. D'aquesta forma els mètodes integrals basats en representar P1 i P2 tenen un valor 3S1A en comptes de 3S2A, mentre que els mètodes basats en representar P3 i P4 tenen un valor 2S1A en comptes de 2S2A.

Així doncs segons la definició D2 els mètodes integrals tenen menys grau d'aproximació.

En conclusió, es pot afirmar que a partir de diferents consideracions i aproximacions utilitzades pels diferents mètodes per a calcular els paràmetres cinètics es poden avaluar i a la vegada permeten fer un estudi comparatiu dels resultats obtinguts.

Segons les definicions **D1** i **D2** el mètode més general i que té menys grau d'exactitud és l'integral aplicat a partir de dades obtingudes de diferents corbes a vàries velocitats, obtenint l'energia d'activació en un interval donat. Val a dir que com més general és un mètode menys exactes són els seus resultats.

## 4. - PART EXPERIMENTAL

### 4.1.- DESCRIPCIÓ DE L'EQUIP TERMOGRAVIMÈTRIC

Les anàlisis termogravimètriques s'han realitzat en un equip format per una termobalança TG-151 de la marca CAHN acoblada a un sistema d'anàlisi tèrmica. Les dades analítiques de conversió, temperatura i temps s'han processat amb el programa MICROCAL ORIGIN *vs.*3.0 per tal d'obtenir les dades les corbes termogravimètriques (TG, DTG). Les característiques de la termobalança són:

Capacitat	100g
Sensibilitat nominal (Pressió atmosfèrica)	10 <sup>-7</sup> g
Balança	Vertical
Temperatura màxima	
P=1bar	1100°C
P=1000psi	1000°C
Pressió màxima (T ambient)	1500psi
Velocitat d'escalfament màxima	25K/min
Distància termoparell-mostra	3-4mm

Les proves s'han realitzat amb un corrent de nitrogen (0.2 l/min) per aconseguir una atmosfera inert, exempta d'oxigen, similar a la que s'ha donat en els processos de formació d'hidrocarburs a profunditats on l'oxigen no hi és present. Un segon flux de nitrogen (1.5 l/min) actua de pressuritzador i refrigerant de les resistències i un tercer flux, l'heli (2 l/min) té una funció inertitzadora i a la vegada arrossega els gasos que es puguin expel·lir i/o formar durant l'experiment evitant així possibles reaccions secundàries no desitjades.

La distància entre el termoparell i la mostra dona lloc a un gradient tèrmic que provoca l'efecte compensació. Al mateix temps aquesta distància no pot ésser molt petita ja que l'efecte boia augmenta i per tant la massa de la mostra augmenta.

### 4.2.- MOSTRES ESTUDIADAES I CONDICIONS EXPERIMENTALS

Les mostres estudiades són **carbons**: Mequinensa, Cañizara i Calaf i **pissarres bituminoses**: Ribesalbes-7 i Ribesalbes-3. S'han utilitzat petites quantitats (25-27 mg) dels materials a analitzar i completament triturades per aconseguir la màxima uniformitat de temperatura en tota la mostra. Les proves s'han realitzat entre 25°C i 900°C a velocitats d'escalfament de 5, 15 i 25 °C/min.

A velocitats més baixes es minimitzen els errors sistemàtics en la mesura de la temperatura deguts a la inèrcia tèrmica. Les velocitats més altes s'experimenten per provocar la inèrcia tèrmica. Les mostres s'han col·locat en uns gresols de quars (CAHN), material molt inert a la majoria de productes.

















## 6.- RESULTATS OBTINGUTS

### 6.1.- PARÀMETRES OBTINGUTS A PARTIR D'UN EXPERIMENT

#### MÈTODES DIFERENCIALS

Dels mètodes diferencials proposats en la teoria s'han aplicat els que es basen en les equacions (11) i (14).

A.- Aquest mètode es basa en l'equació (11):

$$\ln \frac{1}{f(T)} \cdot \frac{dT}{dT} = \frac{E}{RT} + \ln \frac{A}{?}$$

Els resultats obtinguts per cadascuna de les mostres a partir d'aquest mètode són els següents:

#### MEQUINENSA

S'han avaluat els paràmetres cinètics a les velocitats de 5°C/min, 15°C/min i 25°C/min en l'interval de conversió corresponent a la pèrdua màxima de pes (200-400°C). Cal dir que l'interval considerat és gairebé el mateix per tots els mètodes aplicats per tal de poder comparar els paràmetres cinètics obtinguts a partir dels diferents mètodes. Els intervals de conversió avaluats a les diferents velocitats són els següents:

?? 5°C/min: 10.41-79.01%

?? 15°C/min: 10.56-79.09%

?? 25°C/min: 10.08-83.5%.

Es pot observar (**taula 4**) una disminució dels paràmetres cinètics amb la velocitat d'escalfament. Aquest comportament és degut a l'efecte de compensació que incrementa la inèrcia tèrmica a velocitats més altes (Narayan i Antal, 1996; Antal i Várhegyi, 1997; Antal *et al.*, 1998).

La disminució dels paràmetres cinètics amb l'augment de la velocitat d'escalfament s'observa en gairebé totes les mostres. Molts autors han estudiat aquest efecte en carbons (Mianowski and Radko, 1993; Collett i Rand, 1980).

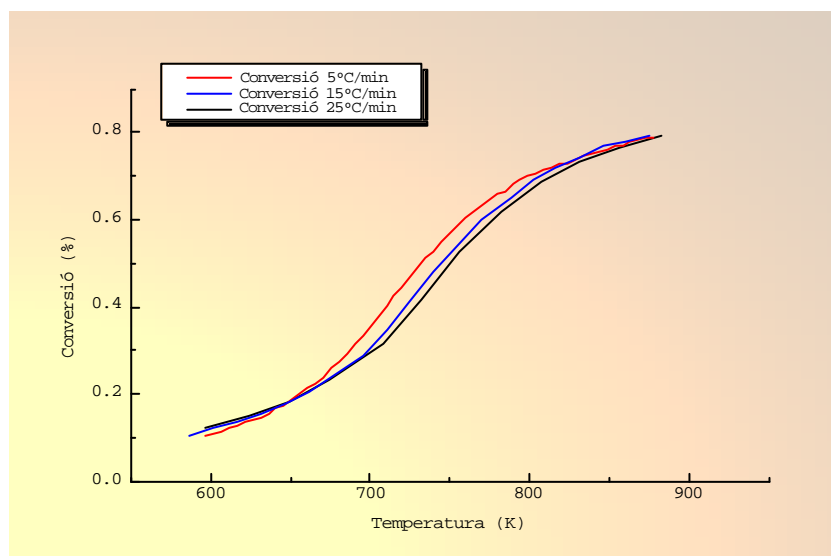
**Taula 4.-** Valors de les energies d'activació aparents ( $E_a$ ), logaritmes dels factors preexponencials ( $\ln A$ ) i ordre de la reacció ( $n$ ) calculats a diferents velocitats d'escalfament ( $\beta$ ) pel carbó de Mequinensa.

$\beta$ (°C/min)	$E_a$ (kJ/mol)	$\ln A$	$n$	$R^2$
5	134.50	21.89	5.5	0.9892
15	104.66	16.96	4.25	0.9821
25	82.37	13.15	3.5	0.9838

Val a dir que malgrat obtenir coeficients de correlació molt bons, no implica que els paràmetres cinètics siguin representatius de la degradació tèrmica, ja que el mètode emprat és vàlid per equacions simples en les que té lloc una reacció i la degradació respon a un procés complex ja que aquests paràmetres cinètics no s'ajusten a les dades experimentals obtingudes, com més endavant es mostrarà amb el programa de simulació SIMNON. En processos complexos com els tractats, els paràmetres cinètics han de ser considerats com dades aparents, representatives de reaccions complexes i consecutives.

En la **fig.12** es presenten les corbes termogravimètriques de la conversió vs. temperatura a les velocitats de 5, 15 i 25 °C/min. Donades un conjunt de corbes mesurades a diferents velocitats d'escalfament, l'efecte compensació és menys acusat quan més paral.leles siguin les corbes entre elles. Així s'observa, en la **fig.12** que les corbes són bastant paral.leles on la pèrdua de pes és màxima.

**Fig.12.-** Conversió (%) respecte temperatura (K) a les velocitats de 5, 15 i 25°C/min pel carbó de Mequinensa.



Com s'ha esmentat els mètodes no isotèrmics consideren  $dT/dt=\beta$  (velocitat d'escalfament) constant. Per tal de comprovar com pot afectar aquesta aproximació als



paràmetres cinètics s'ha considerat la variació de la conversió amb el temps i la temperatura a partir de l'equació (1) expressada logarítmicament:

$$\ln \left[ \frac{1}{f(T)} \cdot \frac{dT}{dt} \right] = \frac{E}{RT} + \ln A$$

De forma semblant a l'anterior es representa  $\ln \left[ \frac{1}{f(T)} \cdot \frac{dT}{dt} \right]$  vs  $\frac{1}{T}$  i s'obté una linealitat on el pendent és el quocient E/R i l'ordenada a l'origen el lnA.

Les rectes obtingudes pel carbó de Mequinensa a la velocitat de 5°C/min presenten molt bona correlació.

Es pot observar que els resultats són bastant semblants: mitjançant l'equació (11) resulta una energia d'activació **134.49 kJ/mol** i considerant l'equació (1) **134.54 kJ/mol**. Per tant es pot afirmar que al considerar dT/dt = ? gairebé no afecta als paràmetres cinètics pel carbó de Mequinensa.

## CAÑIZARA

Pel carbó de Cañizara els intervals de conversió evaluats que comprenen la pèrdua màxima de pes a les velocitats de 5°C/min, 15°C/min i 25°C/min és el següent:

?? **5°C/min:** 16.2-81.6%.

?? **15°C/min:** 16.7-82.8%.

?? **25°C/min:** 16.0-83.2%.

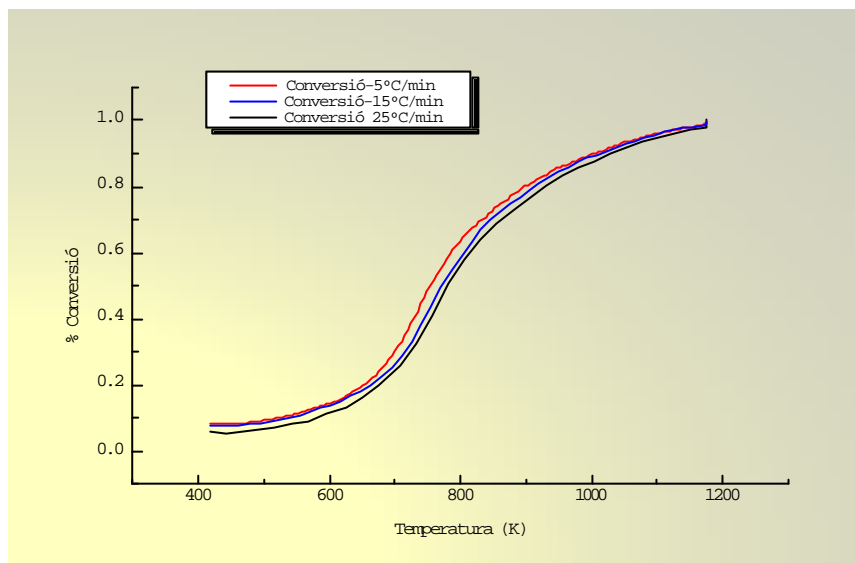
En aquest cas es pot observar que l'efecte de la inèrcia tèrmica augmenta considerablement entre les velocitats de 5°C/min i 15°C/min ja que la disminució dels paràmetres cinètics és considerable, en canvi aquesta diferència no es veu tan acusada de la velocitat de 15 °C/min a 25 °C/min (paràmetres cinètics semblants) (**taula 5**). L'efecte de la inèrcia tèrmica és més acusat en Mequinensa (taula 4) ja que la diferència entre les energies d'activació a 5 °C/min i 25°C/min és 52.1 kJ mentre que a Cañizara la inèrcia tèrmica és més baixa ja que la mateixa diferència d'energies d'activació és només de 18.46 kJ (**taula 5**).

Així, s'observa que les corbes de Cañizara mesurades a les tres velocitats d'escalfament són entre elles més paral.leles (**fig.13**).

**Taula 5** - Energies d'activació aparents ( $E_a$ ), logaritme dels factors preexponencials ( $\ln A$ ) i ordre de la reacció ( $n$ ) obtinguts a diferents velocitats d'escalfament (?) pel carbó de Cañizara.

? ( $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ )	$E_a$ (kJ/mol)	$\ln A$	$n$	$R^2$
5	104.15	15.25	4	0.9962
15	88.13	12.92	3.25	0.9954
25	85.68	12.86	3.25	0.9959

**Fig.13.-** Variació de la conversió amb la temperatura a les velocitats de 5, 15 i 25  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  pel carbó de Cañizara.



Si es considera la variació de la conversió amb el temps (eq. 1) s'observa que els paràmetres cinètics pràcticament no varien. Pel carbó de Cañizara, a la velocitat de 5  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  s'ha obtingut una energia d'activació de **103.89 kJ/mol** i  **$\ln A = 16.80$** . Per tant si es compara amb els de la **taula 5** s'observa la poca diferència existent.

### CALAF

Com s'ha esmentat en l'apartat 5, la corba DTG presenta dos pics màxims atribuïts a diferents pèrdues de pes, per això considerem dos intervals de conversió:

- ?? **5  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$** : 21.02-29.9% *pel primer pic*; 55.2- 68.7% *pel segon pic*.
- ?? **15  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$** : 16.46-29.2% *pel primer pic*; 53.07-69.8% *pel segon pic*.
- ?? **25  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$** : 22.9-35.9% *pel primer pic*; 53.8-70.9% *pel segon pic*.

Hi ha apreciables diferències amb els paràmetres obtinguts pel primer i segon pic (**taula 6**): en el segon pic els valors de l'energia d'activació i ordre de reacció són molt alts, això podria indicar una complexitat i unes energies d'enllaç associades a la descomposició del segon pic més elevades que en el primer. Això es posa de manifest representant la recta de primer ordre ja que quan més corbada sigui aquesta més elevat hauria de ser l'ordre de reacció per poder obtenir un millor linealitat; al mateix temps el grau de curvatura és proporcional al nombre de reaccions simultànies que tenen lloc (Wilburn, 1999). Així doncs quan més alt és l'ordre de reacció més reaccions simultànies tenen lloc.

En el primer pic els paràmetres cinètics són semblants a les velocitats de 15 i 25°C/min, tal com es reflecteix en les corbes de la conversió vs. temperatura (**taula 6**).

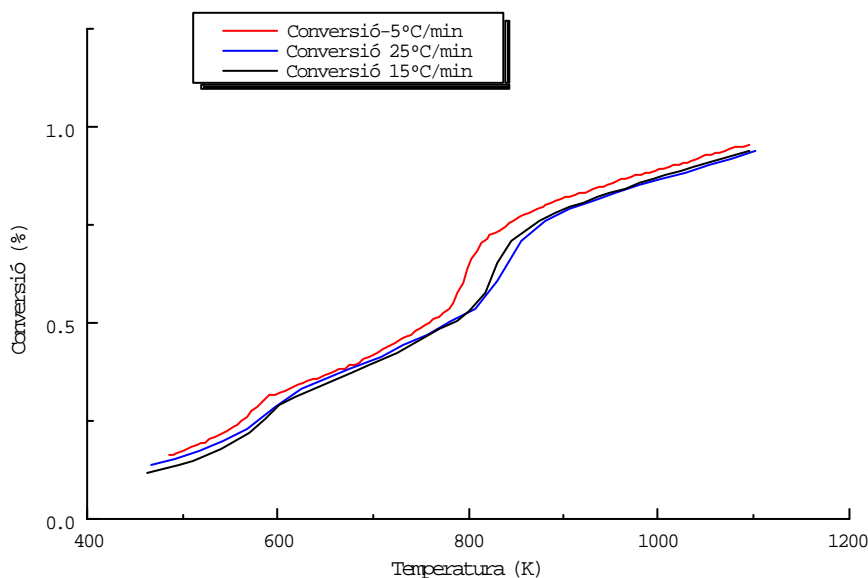
Els resultats obtinguts es mostren a la **taula 6**:

**Taula 6.-** Energies d'activació aparents (Ea), logaritmes dels factors preexponencials (A) i ordre de la reacció (n) obtinguts a diferents velocitats d'escalfament (?) pel carbó de Calaf.

? (°C/min)	Ea (kJ/mol)		R <sup>2</sup>		n		LnA	
	1 <sup>er</sup> pic	2 <sup>o</sup> pic	1 <sup>er</sup> pic	2 <sup>o</sup> pic	1 <sup>er</sup> pic	2 <sup>o</sup> pic	1 <sup>er</sup> pic	2 <sup>o</sup> pic
5	119.16	3147.17	0.9925	0.9963	13	40	24.70	510.50
15	71.41	685.00	0.9851	0.991	8	10	13.49	106.85
25	71.46	308.45	0.9477	0.9992	12	5	13.53	46.87

L'efecte de la inèrcia tèrmica és veu molt acusat en les pèrdues associades als dos pics que es manifesta en la **fig.14** pel poc paral·lelisme existent entre les corbes.

**Fig.14.-** Variació de la conversió amb la temperatura (K) a les velocitats de 5, 15 i 25 °C/min pel carbó de Calaf.



**RIBESALBES-7**

La pèrdua associada fonamentalment a la matèria orgànica (segona etapa) comprèn el següent interval d'estudi:

?? **5 °C/min:** 7.06-21.15%.

?? **15 °C/min:** 7.3-19.1%.

?? **25 °C/min:** 7.4-18.3 %.

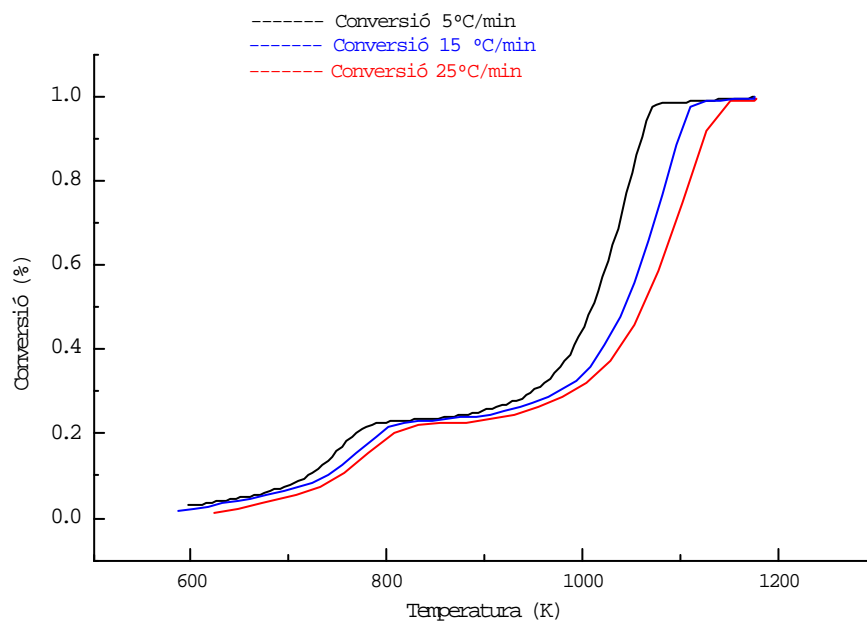
S'aprecia que els paràmetres cinètics a les velocitats de 5°C/min i 25°C/min són semblants, diferint considerablement dels obtinguts a la velocitat de 15 °C/min.

**Taula 7.-** Energia d'activació aparent (Ea), logaritme del factor preexponencial (LnA) i ordre de la reacció (n) obtinguts a diferents velocitats d'escalfament (?) pel la pissarra de Ribesalbes-7.

? (°C/min)	Ea (kJ/mol)	LnA	n	R <sup>2</sup>
5	261.79	41.42	23	0.987
15	189.75	28.77	16	0.9949
25	250.06	39.22	23	0.9946

En la **fig.15** s'observa que la inèrcia tèrmica és més acusada en l'etapa associada a la descomposició de la matèria orgànica.

**Fig.15.-**Variació de la conversió amb la temperatura a les velocitats de 5, 15 i 25 °C/min per Ribesalbes-7



### TRIBESALBES-3

Els intervals de conversió objecte d'estudi associats fonamentalment a la pèrdua de la matèria orgànica són els següents:

?? **5°C/min:** 7.1-27.3 %.

?? **15 °C/min:** 6.9-28.8 %

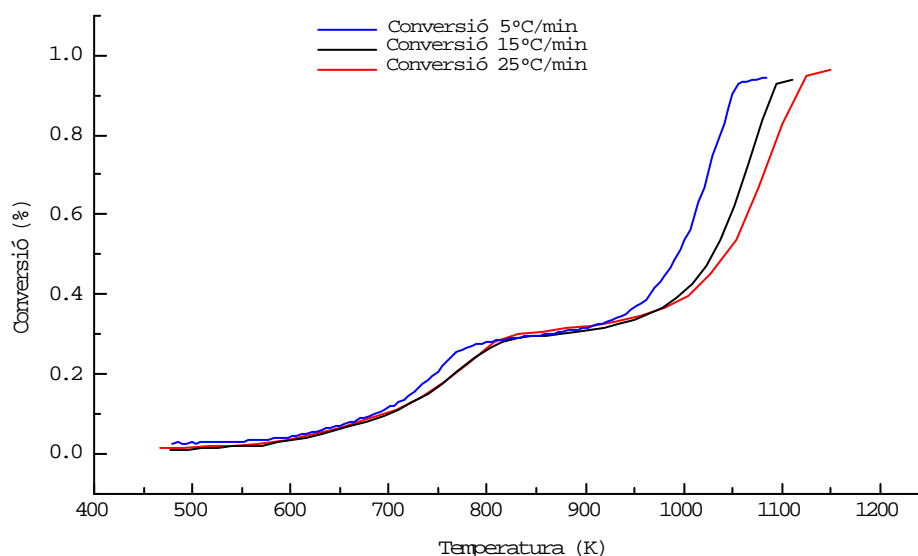
?? **25 °C/min:** 6.4-28.2 %.

Es pot observar una variació més acusada dels paràmetres cinètics amb la velocitat que en el cas de Ribesalbes-7. Això implica que l'efecte compensació o altres efectes perturbadors són més acusats. Els ordres de reacció són elevats, tant en Ribesalbes-7 com Ribesalbes-3 indicant que tenen lloc múltiples reaccions simultànies i per tant hi ha una complexitat més gran que en els carbons de Mequinensa i Cañizara.

**Taula 8.-** Energia d'activació (E), logaritme dels factor preexponencial (lnA) i ordre de la reacció (n) obtinguts a diferents velocitats d'escalfament (?) pel la pissarra de Ribesalbes-3.

?(°C/min)	Ea (kJ/mol)	LnA	n	R <sup>2</sup>
5	245.25	40.90	27	0.9694
15	304.34	52.60	38	0.9708
25	98.16	14.55	10	0.9757

**Fig.16.-** Variació de la conversió amb la temperatura per Ribesalbes-3 a les velocitats de 5, 15 i 25 °C/min.



### 6.1.1.- ESTUDI DE L'EFECTE COMPENSACIÓ

En general s'observa una disminució dels paràmetres cinètics amb la velocitat d'escalfament. Aquesta correlació entre els paràmetres cinètics es pot expressar segons l'equació (iv), definida anteriorment:

$$\ln A = a + bE \quad b > 0 \quad (\text{iv})$$

L'equació (iv) implica una variació de l'energia d'activació juntament amb el factor preexponencial, de manera que ambdós paràmetres varien paral·lelament per tal de conservar la velocitat  $k$  ( $a = \ln k_i$ ) considerada invariable en sèries de processos de piròlisi mesurats a diferents velocitats d'escalfament.

Representant l'energia d'activació aparent ( $E_a$ ) vs.  $\ln A$  calculats a diferents velocitats (**taules 4, 5, 6, 7, i 8**) s'obtenen un conjunt de rectes amb bons coeficients de correlació (**taula 9**), indicant la bona linealitat existent entre les energies d'activació aparents i els factors preexponencials mesurats a les diferents velocitats. Aquesta linealitat existent és deguda principalment a l'efecte compensació.

Les rectes obtingudes es presenten a la **taula 9**:

En aquesta **taula** s'indica la temperatura isocinètica ( $T_{iso}$ ) a la que a velocitat constant pren el mateix valor  $k_i$ ; substituint la temperatura isocinètica a l'equació (iv) s'obtenen per a cada velocitat els valors de  $\ln k_i$  (**taula 10**).

**Taula 9.-** Valors de les constants  $a$ ,  $b$  i  $T_{iso}$  de l'equació (iv).

	<b>a</b>	<b>B</b>	<b>R<sup>2</sup></b>	<b>T<sub>iso</sub> (K)</b>
<b>Mequinensa</b>	-0.6287	0.0002	0.999	601.39
<b>Cañizara</b>	1.140	0.0001	0.9897	1202.79
<b>Calaf</b> 1 <sup>er</sup> pic	-3.246	0.0002	1	601.39
2 <sup>on</sup> pic	-4.323	0.0002	1	601.39
<b>Ribesalbes-7</b>	-4.414	0.0002	0.9999	601.39
<b>Ribesalbes-3</b>	-3.610	0.0002	0.9995	601.39

Els paràmetres cinètics seran fiables en la mesura que les velocitats de reacció ( $\ln k_i$ ) siguin constants o pràcticament iguals amb la velocitat d'escalfament.

D'aquesta manera s'avalua quin grau de fiabilitat té un mètode en el càlcul dels paràmetres cinètics Zsakó (1996). Per tant les mostres que presenten més iguals els  $\ln k_i$  són les de Cañizara i Ribesalbes-7.

En el cas de Ribesalbes-3 mostren valors semblants a les velocitats de 5°C/min i 15 °C/min i el mateix succeeix per Mequinensa a les velocitats de 15°C/min i 25 °C/min. Per tant els paràmetres cinètics calculats pel mètode diferencial basat en l'eq. (11) que considerem més com a vàlids són els obtinguts en les mostres de Cañizara i Ribesalbes-7.

**Taula 10.-** Valors de  $\ln k_i$  per a cada velocitat d'escalfament pels carbons de Mequinensa, Cañizara, Calaf i les pissarres de Ribesalbes-7 i Ribesalbes-3.

Velocitat	5°C/min	15°C/min	25°C/min
<b>Cañizara</b>			
$T_{iso}$ (K)	1202.79	1202.79	1202.79
Ea (kJ/mol)	104.14	88.13	85.68
LnA	15.25	12.91	12.86
$\ln k_i$	4.83	4.09	4.91
<b>Mequinensa</b>			
$T_{iso}$ (K)	601.39	601.39	601.39
Ea (kJ/mol)	134.49	104.665	82.36
LnA	21.89	16.95	13.15
$\ln k_i$	-5.00	-3.98	-3.32
<b>Calaf (1<sup>er</sup> pic)</b>			
$T_{iso}$ (K)	601.39	601.39	601.39
Ea (kJ/mol)	119.16	71.41	71.45
LnA	24.69	13.48	13.53
$\ln k_i$	0.86	-0.80	-0.76
<b>Calaf (2<sup>on</sup> pic)</b>			
$T_{iso}$ (K)	601.39	601.39	601.39
Ea	3147.17	685.00	308.450
LnA	510.49	106.84	46.87
$\ln k_i$	-118.95	-136894.35	-61643.67
<b>Ribesalbes-7</b>			
$T_{iso}$ (K)	601.39	601.39	601.39
Ea (kJ/mol)	261.79	189.75	250.06
LnA	41.42	28.77	39.21
$\ln k_i$	-10.94	-9.180	-10.80
<b>Ribesalbes-3</b>			
$T_{iso}$ (K)	601.39	601.39	601.39
Ea (kJ/mol)	245.2	304.34	98.16
LnA	40.90	52.60	14.55
$\ln k_i$	-8.14	-8.27	-5.084

**B.-** El segon mètode diferencial aplicat es basa en l'equació (14)

$$T^2 \cdot \frac{d^2 \ln k_i / dT^2}{d \ln k_i / dT} = \frac{E}{R} + \frac{n}{1 - \beta} \frac{dT}{T^2}$$

Aquest mètode té un valor 4S3A, per tant segons les definicions D1 i D2 és un mètode molt vàlid.

No obstant els valors dels coeficients de correlació obtinguts en totes les mostres no són massa bons tal i com es mostra a continuació potser degut al grau d'aproximació en el càlcul de les derivades. Tot això corrobora que el valor del mètode no és un paràmetre suficient per definir la validesa del mateix.

Els resultats obtinguts són els següents:

### MEQUINENSA

Els intervals de conversió considerats són els mateixos que en el mètode anterior (A). Aquest mètode calcula l'ordre de la reacció i l'energia d'activació. Com es pot observar en la **taula 11** els coeficients de correlació obtinguts no són massa bons malgrat que els paràmetres cinètics no varien tant amb la velocitat com en el mètode diferencial anterior.

**Taula 11.-** Energia d'activació aparent ( $E_a$ ) i ordre de la reacció ( $n$ ) obtinguts a diferents velocitats d'escalfament (?) pel carbó de Mequinensa.

? (°C/min)	$E_a$ (kJ/mol)	$n$	$R^2$
5	65.69	3.03	0.4309
15	62.49	2.92	0.4673
25	64.50	3.1	0.4736

### CAÑIZARA

Els paràmetres cinètics, igual que en el carbó de Mequinensa no varien amb la velocitat però els coeficients de correlació obtinguts no són massa bons (**taula 12**).

**Taula 12.-** Energia d'activació aparent ( $E_a$ ) i ordre de la reacció ( $n$ ) obtinguts a diferents velocitats d'escalfament (?) pel carbó de Cañizara.

? (°C/min)	$E_a$ (kJ/mol)	$n$	$R^2$
5	74.16	2.87	0.1347
15	61.19	2.41	0.6541
25	62.68	2.39	0.7938



### CALAF

Els paràmetres cinètics calculats a partir d'aquest mètode corresponen a la descomposició que dona lloc al segon pic en la corba DTG .

S'observa molta diferència entre els paràmetres cinètics obtinguts a la velocitat de 5°C/min respecte les altres, malgrat que els coeficients de correlació són acceptables. Igual que en el mètode diferencial anterior s'obtenen valors de l'energia d'activació i ordre de reacció elevats.

**Taula 12.-** Energies d'activació aparents ( $E_a$ ) i ordre de les reaccions ( $n$ ) obtinguts a diferents velocitats d'escalfament (?) pel carbó de Calaf corresponent a la descomposició del segon pic de la corba DTG.

? (°C/min)	Interval de conversió (%)	E (kJ/mol)	n	R <sup>2</sup>
5	55.2-63.4	3140.70	36.48	0.9628
15	53.07-57.59	395.31	5.86	0.9693
25	53.8-70.9	265.96	5.13	0.9099

### RIBESALBES-7

S'observa, una vegada més, paràmetres cinètics semblants a les tres velocitats d'escalfament però els coeficients de correlació baixos.

**Taula 13.-** Energia d'activació aparent ( $E_a$ ) i ordre de la reacció ( $n$ ) obtinguts a diferents velocitats d'escalfament (?) per Ribesalbes-7.

? (°C/min)	Interval de conversió (%)	Ea (kJ/mol)	n	R <sup>2</sup>
5	7.4-21.15	138.29	13.72	0.1439
15	7.3-19.1	150.39	14.38	0.5234
25	7.4-20.2	147.00	17.53	0.2228

### RIBESALBES-3

En aquesta mostra s'observa que els paràmetres cinètics i l'ordre de reacció són molt més elevats a la velocitat de 5°C/min obtenint un coeficient de correlació molt baix. A les velocitats de 15°C/min i 25°C/min els paràmetres cinètics i els ordres de reacció són semblants amb coeficients de correlació acceptables sobretot a la velocitat de 25°C/min.

**Taula 14.-** Energia d'activació aparent (Ea) i ordre de la reacció (n) obtinguts a diferents velocitats d'escalfament (?) per Ribesalbes-3.

<b>?</b> (°C/min)	<b>Interval de conversió (%)</b>	<b>Ea (kJ/mol)</b>	<b>n</b>	<b>R<sup>2</sup></b>
5	13.5-21.8	812.77	51.24	0.2196
15	14.8-20.667	182.24	14.11	0.6458
25	14.025-23.13	167.76	14.19	0.9896

## MÈTODES INTEGRALS

Val a dir que els mètodes integrals teòricament ofereixen menys aproximació que els diferencials ja que els paràmetres es calculen com a mitjanes en un interval donat.

**A.-** El mètode integral aplicat es basa en l'equació (17)

$$\ln g_{mn} (?) ? \ln(T_n ? T_m) ? \frac{? E}{RT_i} ? \ln \frac{? A}{? ?_{mn} ?}$$

## **MEQUINENSA**

Per poder comparar els resultats entre els diferents mètodes el rang considerat ha estat gairebé igual al considerat pels mètodes diferencials.

**?? 5°C/min:** 10.8-79.98%

**?? 15°C/min:** 10.5-80.5%

**?? 25°C/min:** 10.08-81.04%

Els paràmetres cinètics i l'ordre de la reacció són més elevats a la velocitat de 5°C/min, sent considerablement diferents dels obtinguts a les velocitats de 15°C/min i 25°C/min. Els coeficients de correlació obtinguts són bons. S'observa que els paràmetres cinètics i l'ordre de la reacció disminueixen amb la velocitat.

**Taula 15.-** Energia d'activació aparent ( $E_a$ ), logaritme del factor preexponencial ( $\ln A$ ) ordre de la reacció ( $n$ ) obtinguts a diferents velocitats d'escalfament (?) per Mequinensa.

?(°C/min)	$E_a$ (kJ/mol)	$\ln A$	$n$	$R^2$
5	201.60	34.85	8	0.99
15	117.95	19.52	4.75	0.98
25	96.50	15.85	4	0.98

## CAÑIZARA

Els rangs de conversió estudiats per la mostra de Cañizara corresponents a les velocitats de 5, 15 i 25°C/min són:

?? 5°C/min: 16-81%

?? 15 °C/min: 16-81%

?? 25 °C/min: 16-80.2%

Els paràmetres cinètics són semblants a les velocitats de 15 i 25°C/min, diferint considerablement dels obtinguts a la velocitat de 5°C/min (**taula 14**).

**Taula 16.-** Energia d'activació aparent ( $E$ ), logaritme del factor preexponencial ( $A$ ) ordre de la reacció ( $n$ ) obtinguts a diferents velocitats d'escalfament (?) per Cañizara.

?(°C/min)	$E_a$ (kJ/mol)	$\ln A$	$n$	$R^2$
5	131.42	20.38	5	0.991
15	95.26	14.22	3.5	0.995
25	98.63	15.23	3.75	0.995

## CALAF

Per aquest mètode també s'ha representat la degradació corresponent al segon pic. Encara que els resultats són diferents al mètode diferencial anterior, sí que els valors dels paràmetres cinètics continuen sent molt elevats tal i com s'observa en la **taula 17**.

**Taula 17.-** Energia d'activació aparent ( $E_a$ ), logaritme del factor preexponencial ( $A$ ) ordre de la reacció ( $n$ ) obtinguts a diferents velocitats d'escalfament (?) per Calaf.

?(°C/min)	Interval conversió	$E_a$ (kJ/mol)	$\ln A$	$n$	$R^2$
5	55.2-68.6%	5214.66	847.14	65	0.9952
15	53.04-69.8%	1526.43	242.31	23	0.9839
25	53.8-70.9%	766.87	121.04	13	0.9803

**RIBESALBES-7**

Els paràmetres cinètics obtinguts són semblants a les velocitats de 5 i 15°C/min diferint dels obtinguts a 25°C/min. S'observa un augment dels paràmetres cinètics i ordre de la reacció amb la velocitat d'escalfament.

**Taula 18.-** Energia d'activació aparent (Ea), logaritme del factor preexponencial (A) ordre de la reacció (n) obtinguts a diferents velocitats d'escalfament (?) per Ribesalbes-7.

? (°C/min)	Rang conversió (%)	Ea(kJ/mol)	LnA	n	R <sup>2</sup>
5	7.069-21.152	282.35	44.93	24	0.9963
15	7.3-19.1	204.06	31.06	16	0.9956
25	7.4-18.8	665.55	110.92	68	0.9976

**RIBESALBES 3**

S'observa diferència dels paràmetres cinètics obtinguts a les tres velocitats. En aquest cas els paràmetres cinètics i l'ordre de reacció disminueixen entre les velocitats de 5°C/min i 15°C/min i augmenten entre 15 °C/min i 25°C/min.

**Taula 19.-** Energia d'activació aparent (Ea), logaritme del factor preexponencial (A) ordre de la reacció (n) obtinguts a diferents velocitats d'escalfament (?) per Ribesalbes-3.

? (°C/min)	Rang conversió (%)	Ea (kJ/mol)	LnA	n	R <sup>2</sup>
5	7.1-27.3	281.50	47.50	30	0.9546
15	6.9-28.8	144.92	22.80	18	0.9475
25	6.4-28.2	318.34	55.72	37	0.9716