

## 6.2.- CÀLCUL DELS PARÀMETRES CINÈTICS A PARTIR DE DIFERENTS CORBES A DIFERENTS VELOCITATS D'ESCALFAMENT

### MÈTODES DIFERENCIALS

#### A. Temperatura constant

El mètode diferencial aplicat es basa en l'equació (22):

$$\frac{d\ln k(T)}{dT} = \frac{1}{f(T)} \cdot \frac{d}{dT} \left( \frac{1}{T} \right) \cdot K(T) \quad (22)$$

En aquest mètode s'ha calculat per a cada temperatura constant diferents conversions obtingudes a les velocitats de 5 °C/min, 15 °C/min i 25 °C/min. La constant k(T) es calcula per cada temperatura considerada constant, mentre que els valors de l'energia d'activació o factor preexponencial representen una mitjana en tot l'interval considerat a temperatures constants.

Els resultats obtinguts per cada mostra són els següents:

#### MEQUINENSA

Els resultats obtinguts al representar l'equació (22) es presenten a la **taula 20** on es poden apreciar notables diferències en els valors de k(T) i ordres de les reaccions sobretot en l'interval 619.6 K-701.4 K. En l'interval de temperatures comprès entre 701.4 K i 805.5 K els valors de k(T) augmenten des de 7.58 a 4E15, en canvi els ordres de les reaccions no varien de forma tan exagerada. En general els coeficients de correlació són bastant acceptables, sobretot en el rang 678.66 K - 805.51 K. Més endavant s'analitza si aquestes diferències són significatives del procés que té lloc o simplement és per què el mètode no té validesa.

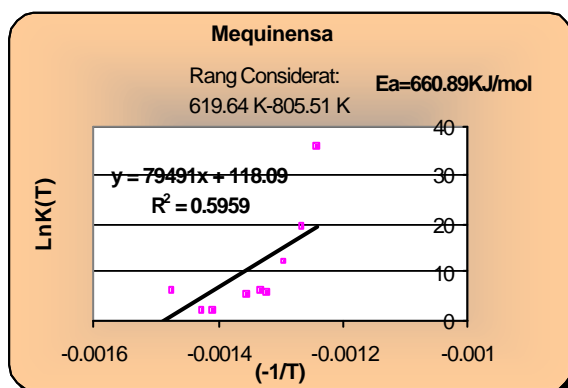
El pendent de la **taula 20** corresponen als valors de k(T). Per tant representant els valors de [ln k(T)] vs. la inversa de la temperatura es pot verificar si es compleix l'equació d'Arrhenius i permet calcular els paràmetres cinètics (**fig.17**).

L'equació de la recta obtinguda correspon a  $\ln k(T) = \ln A - E/RT$ , per tant el pendent  $E/R = 79491$  i  $\ln A = 118.1$ . Així doncs l'energia d'activació aparent serà igual a **660.89 kJ/mol** en el rang de conversió comprès entre el 13.4 % i 70.8 % (**fig.17**). El coeficient de correlació ( $R^2$ ) obtingut no és molt bo (0.59). Cal destacar que el valor numèric de l'energia d'activació aparent és molt més gran que les obtingudes en els mètodes anteriors.

**Taula 20.-** Valors de  $k(T)$  (pendent  $M$  al representar l'eq. 22) i ordre de reacció ( $n$ ) per Mequinensa calculats a partir de diferents corbes a temperatures constants.

| $T(K)$ | Rang conversió (%) | $M = k(T)$        | $n$ | $R^2$  |
|--------|--------------------|-------------------|-----|--------|
| 619.64 | 13.4-14.3          | 0.0059            | 1   | 0.487  |
| 678.66 | 24.5-26.7          | 379.73            | 32  | 0.9918 |
| 701.43 | 30.0-36.1          | 7.58              | 13  | 0.999  |
| 709.85 | 32.7-40.2          | 6.69              | 11  | 0.9996 |
| 739.09 | 44.8-52.1          | 165.63            | 12  | 0.9974 |
| 751.20 | 50.1-57.4          | 520               | 12  | 0.9991 |
| 755.97 | 52.5-59.3          | 323.98            | 11  | 0.999  |
| 772.88 | 58.5-64.3          | 189690            | 16  | 0.9958 |
| 789.85 | 64.2-68.1          | $3 \cdot 10^8$    | 21  | 0.9962 |
| 805.51 | 68.4-70.8          | $4 \cdot 10^{15}$ | 33  | 0.9891 |
| 841.53 | 74.7-75.7          | 4238.20           | 10  | 0.1957 |

**Fig.17.-** Representació  $\ln k(T)$  vs.  $-1/T$  per Mequinensa.



## CAÑIZARA

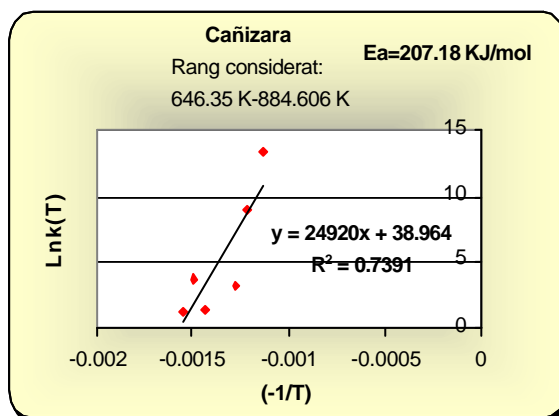
A la **taula 21** s'observa que els valors de  $k(T)$  augmenten i disminueixen considerablement, malgrat obtenir bons coeficients de correlació. Els ordres de reacció també tenen una oscil·lació bastant marcada compresa entre un valor mínim de 8 i màxim de 32.

**Taula 21.-** Valors de  $k(T)$  (pendent  $M$  al representar l'eq. 22) i ordre reacció ( $n$ ) per Cañizara calculats a partir de diferents corbes a temperatures constants.

| $T$ (K) | Rang conversió (%) | $M=k(T)$    | $n$ | $R^2$  |
|---------|--------------------|-------------|-----|--------|
| 646.35  | 15.7-18.9          | 3.71        | 30  | 0.9351 |
| 670.91  | 19.1-22.8          | 39.31       | 32  | 0.9885 |
| 695.47  | 23.5-28.7          | 4.39        | 17  | 0.9994 |
| 787.13  | 51.9-60.7          | 25.21       | 8   | 0.9994 |
| 821.17  | 61.4-68.0          | 8378.60     | 12  | 0.9932 |
| 884.606 | 73.6-78.2          | 630014      | 12  | 0.9921 |
| 950.93  | 82.6-85.6          | $2.10^{16}$ | 22  | 0.9698 |

El rang considerat ha estat entre 15.7-78.2% donant una energia d'activació aparent de **207.18 kJ/mol** i  $\ln A = 38.97$  amb un coeficient de correlació igual a 0.73 (**fig.18**). L'energia d'activació obtinguda, també és molt més alta que la calculada pels mètodes anteriors.

**Fig.18.-** Representació  $\ln k(T)$  vs.  $-1/T$  per Cañizara



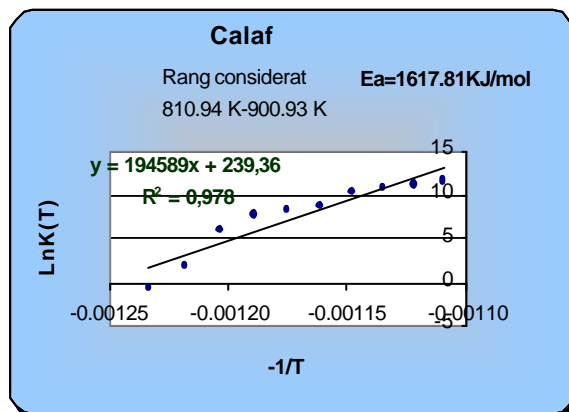
**CALAF**

Aquest mètode s’ha aplicat en l’interval de la pèrdua de pes corresponent al segon pic de la corba DTG. Els valors de  $k(T)$  augmenten considerablement. Els ordres de reacció augmenten progressivament des de  $n = 3$  a  $n = 9$  mantenint-se constant entre 840.93 K-860.93 K i a partir de 870.93 K fins 900.93 K l’ordre és manté a  $n = 10$ . Per tant la variació no és tan brusca com en les mostres anteriors. L’energia d’activació aparent obtinguda és molt alta (**1617.81 kJ/mol**) tal i com es mostra en la **fig.19**. Pels altres mètodes també s’han obtingut valors molt alts de l’energia d’activació.

**Taula 22.-** Valors de  $k(T)$  (pendent  $M$  al representar l’eq. 22) i ordre reacció ( $n$ ) perCalaf calculats a partir de diferents corbes a temperatures constants.

| <i>T (K)</i> | <i>Rang conversió</i> | <i>M</i> | <i>n</i> | <i>R2</i> |
|--------------|-----------------------|----------|----------|-----------|
| 810.945      | 54.5-69.3             | 0.614    | 3        | 0.999     |
| 820.93       | 57.69-71.72           | 6.11     | 5        | 0.9981    |
| 830.94       | 60.8-73.6             | 371.21   | 8        | 0.9875    |
| 840.93       | 64.9-75.0             | 2097.7   | 9        | 0.9891    |
| 850.93       | 68.6-76.4             | 3284.7   | 9        | 0.9986    |
| 860.93       | 71.7-78.0             | 5166.7   | 9        | 0.9947    |
| 870.93       | 870.93                | 32422    | 10       | 0.9956    |
| 880.93       | 75.7-80.0             | 46980    | 10       | 0.9969    |
| 890.93       | 77.7-80.9             | 74206    | 10       | 0.9972    |
| 900.93       | 78.3-81.8             | 103493   | 10       | 0.9943    |

**Fig.19.-** Representació  $\ln k(T)$  vs.  $-1/T$  per Calaf (segon pic de la corba TG).



**RIBESALBES-3**

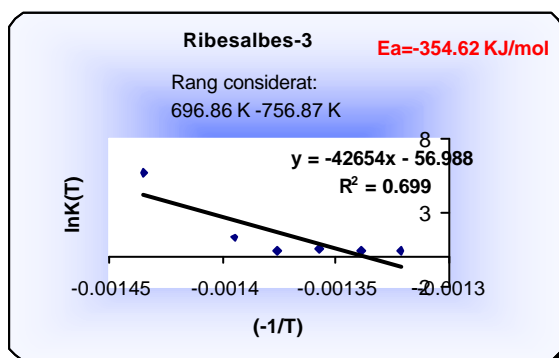
Els valors de  $k(T)$  es presenten a la **taula 20**. En aquesta **taula** s'observa que a 696.87K l'ordre de reacció és anormalment alt. D'altra banda els valors de  $k(T)$  i ordre de la reacció es mantenen de forma gairebé constant en l'interval 716.89 K a 756.87 K.

**Taula 23.-** Valors de  $k(T)$  (pendent  $M$  al representar l'eq. 22) i ordre reacció ( $n$ ) per Ribesalbes-3 calculats a partir de diferents corbes a temperatures constants.

| $T$ (K) | Rang conversió (%) | $M = k(T)$ | $N$ | $R^2$  |
|---------|--------------------|------------|-----|--------|
| 696.87  | 9.9-11.3           | 293.11     | 90  | 0.9461 |
| 716.89  | 12-13.9            | 3.59       | 40  | 0.99   |
| 726.81  | 13.2-16            | 1.58       | 29  | 0.9731 |
| 736.73  | 14.5-17.8          | 1.717      | 26  | 0.9752 |
| 746.81  | 16.2-19.9          | 1.529      | 22  | 0.9889 |
| 756.87  | 17.9-22.6          | 1.556      | 19  | 0.995  |

Representant  $\ln k(T)$  vs.  $-1/T$  en el rang de conversions comprès entre 8.1 a 22.6 % s'obtenen valors dels paràmetres cinètics incongruents: d'una banda s'obté una energia d'activació aparent negativa igual a - **354.84 kJ/mol**; l'ordenada a l'origen resulta negativa, per tant matemàticament no es pot calcular el valor del factor preexponencial.

**Fig.20.-** Representació  $\ln k(T)$  vs.  $-1/T$  per Ribesalbes-3



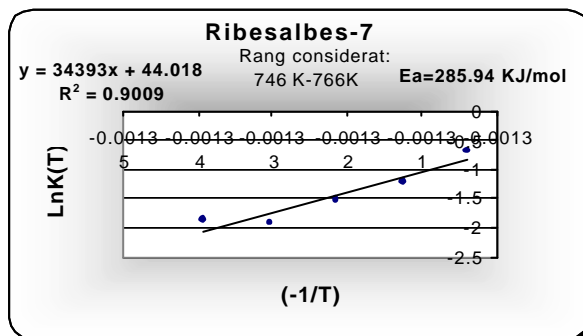
**RIBESALBES-7**

En la pissarra de Ribesalbes-7 s’observa que els valors de  $k(T)$  no varien molt en les diferents temperatures considerades, igual que els ordres de reacció. Els coeficients de correlació obtinguts són acceptables. Si es calcula el valor dels paràmetres cinètics (fig.21) s’obté una  $E_a = 285.94 \text{ kJ/mol}$  i  $\ln A = 44.02$ .

**Taula 24.-** Valors de  $k(T)$  (pendent  $M$  al representar l’eq. 22) i ordre reacció ( $n$ ) per Ribesalbes-7 calculats a partir de diferents corbes a temperatures constants.

| $T$ (K) | Rang conversió (%) | $M = k(T)$ | $n$ | $R^2$  |
|---------|--------------------|------------|-----|--------|
| 731.73  | 7.5-12.1           | 0.123      | 20  | 0.9996 |
| 736.00  | 8.1-12.8           | 0.143      | 19  | 0.9996 |
| 741.00  | 8.7-13.8           | 0.120      | 16  | 0.999  |
| 746.00  | 9.3-14.9           | 0.157      | 16  | 0.9997 |
| 751.00  | 9.9-16.5           | 0.150      | 14  | 0.9996 |
| 756.00  | 10.7-17.7          | 0.217      | 15  | 1      |
| 761.00  | 11.8-18.8          | 0.302      | 16  | 0.9999 |
| 766.00  | 12.4-19.9          | 0.506      | 18  | 0.9995 |

**Fig.21.-** Representació  $\ln k(T)$  vs.  $1/T$  per Ribesalbes-7.



## B. Conversió constant

Pel mètode diferencial considerant la conversió constant s'ha aplicat l'equació (23).

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

Aquest mètode es basa a partir de l'equació (23) i permet obtenir informació sobre l'esquema cinètic que regeix aquestes descomposicions a partir de l'evolució de l'energia d'activació amb la conversió considerada constant. Diversos autors afirmen que aquests mètodes, anomenats isoconversius, tenen validesa, encara que limitada (Ozawa, 1992; Opfermann i Kaisersberger, 1992). Altres autors però no són partidaris d'aquests mètodes ja que arriben a la conclusió que es basen en hipòtesis que estan en desacord amb les dades experimentals i els paràmetres cinètics derivats a partir d'aquests mètodes depenen molt del procediment utilitzat (Zsakó, 1996). En la comparació dels resultats es fa una discussió de la validesa d'aquests mètodes en les mostres estudiades.

Els resultats obtinguts són els següents:

### MEQUINENSA

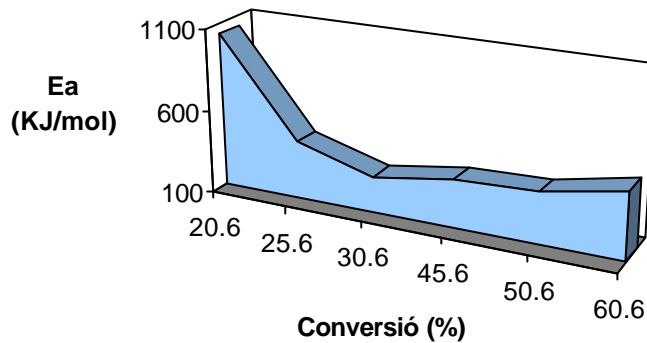
Els resultats dels paràmetres cinètics obtinguts al representar l'equació (23) es presenten a la **taula 25**, observant una molt bona linealitat al representar l'eq. (23) en totes les conversions. L'energia d'activació té una tendència a disminuir amb el grau de conversió. Amb l'increment de la conversió el producte  $A(1-\alpha)^n$  també disminueix fet que indica la dependència del factor preexponencial amb la conversió.

**Taula 25.-** Paràmetres cinètics obtinguts a partir de l'eq. (23) pel carbó de Mequinensa: pendents ( $m = E_a/R$ ), ordenades a l'origen [ $\ln[A(1-\alpha)^n]$ ], energies d'activació aparents ( $E_a$ ) i coeficients de correlació ( $R^2$ ) de l'eq. (23).

| Conversió (%) | M      | $E_a$ (kJ/mol) | $\ln[A(1-\alpha)^n]$ | $R^2$  |
|---------------|--------|----------------|----------------------|--------|
| 20.6          | 124521 | 1035.27        | 184.72               | 0.9876 |
| 25.6          | 54529  | 453.35         | 76.73                | 0.9781 |
| 30.6          | 38314  | 318.54         | 51.80                | 0.9938 |
| 45.6          | 47072  | 391.36         | 61.23                | 0.9883 |
| 50.6          | 49212  | 409.15         | 63.23                | 0.9951 |
| 60.6          | 60490  | 502.91         | 75.41                | 0.9866 |

Representant l'energia d'activació vs. conversió, s'obté el gràfic de la **figura 22**.

**Fig.22.-** Evolució de l'energia d'activació amb la conversió per Mequinensa.



S'observa, que el perfil de la corba de la **fig.22** passa de ser concav a convex. Aquest comportament s'ha descrit en processos que es basen en una reacció reversible seguida d'una irreversible característics de la descomposició tèrmica de sòlids (Vyazovkin i Linert, 1995b).

## CAÑIZARA

Representant la recta de l'eq. (23) s'obté a partir del pendent l'energia d'activació i de l'ordenada a l'origen els valors  $\ln[A(1-\alpha)^n]$ .

Pel carbó de Cañizara, s'observa en la **taula 26 i fig. 23** que l'energia d'activació té tendència a mantenir-se bastant constant. El producte  $A(1-\alpha)^n$  roman força constant al llarg l'interval de conversió estudiat.

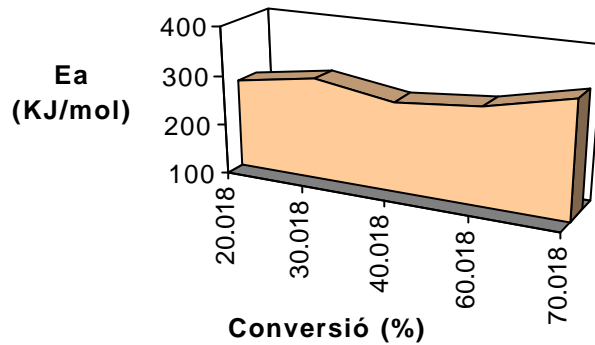
**Taula 26.-** Paràmetres cinètics obtinguts a partir de l'eq. (23) pel carbó de Cañizara: pendents ( $m = Ea/R$ ), ordenades a l'origen  $[\ln[A(1-\alpha)^n]]$ , energies d'activació aparents ( $Ea$ ) i coeficients de correlació ( $R^2$ ) de l'eq. (23).

| Conversió | m     | Ea (kJ/mol) | $\ln[A(1-\alpha)^n]$ | $R^2$  |
|-----------|-------|-------------|----------------------|--------|
| 20.018    | 33590 | 279.27      | 46.64                | 0.9882 |
| 30.018    | 36508 | 303.53      | 47.88                | 0.9977 |
| 40.018    | 33624 | 279.55      | 42.24                | 0.9839 |
| 60.018    | 35693 | 296.75      | 41.07                | 0.9778 |
| 70.018    | 39955 | 332.18      | 43.34                | 0.8995 |



La independència de l'energia d'activació amb la conversió és característica de reaccions reversibles (Vyazovkin i Linert, 1995b).

**Fig.23.-** Evolució de l'energia d'activació amb la conversió pel carbó de Cañizara.



### CALAF

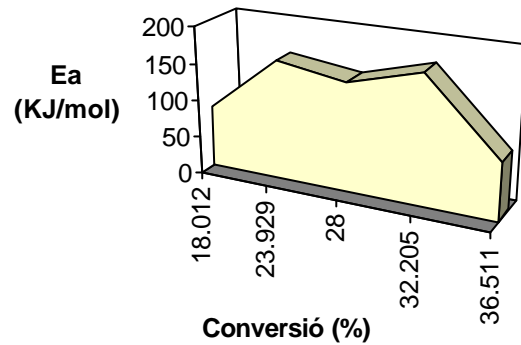
Pel carbó de Calaf aquest mètode s'ha aplicat en l'interval de conversió corresponent al primer pic de la corba DTG. S'observa que els paràmetres cinètics, energia d'activació i factor preexponencial, augmenten i disminueixen en l'interval de conversió 18-36.5%.

**Taula 27.-** Paràmetres cinètics obtinguts a partir de l'eq. (23) pel carbó de Calaf: pendents ( $m = Ea/R$ ), ordenades a l'origen [ $\ln[A(1-x)^n]$ ], energies d'activació aparents ( $Ea$ ) i coeficients de correlació ( $R^2$ ) de l'eq. (23).

| Conversió (%) | m      | Ea (kJ/mol) | $\ln[A(1-x)^n]$ | $R^2$  |
|---------------|--------|-------------|-----------------|--------|
| 18.012        | 10038  | 83.45       | 14.81           | 0.6225 |
| 23.929        | 19234  | 159.91      | 29.86           | 0.9998 |
| 28.0          | 17634  | 146.61      | 26.11           | 0.8269 |
| 32.205        | 20775  | 172.72      | 29.58           | 0.6727 |
| 36.511        | 9159.7 | 76.15       | 9.51            | 0.007  |

Si es prescindeix de l'energia d'activació obtinguda en l'última conversió ja que el coeficient de correlació obtingut és molt baix, s'observa que en general l'energia d'activació té una tendència a augmentar amb la conversió. Aquest perfil en augment és característic de reaccions competitives (Vyazovkin i Lesnikovich, 1990) malgrat que algunes reaccions independents (Vyazovkin *et al.*, 1992) o consecutives (Vyazovkin, 1994) poden donar aquesta dependència.

**Fig.24.-** Evolució de l'energia d'activació pel carbó de Calaf corresponent al primer pic de la corba DTG.



**RIBESALBES-7**

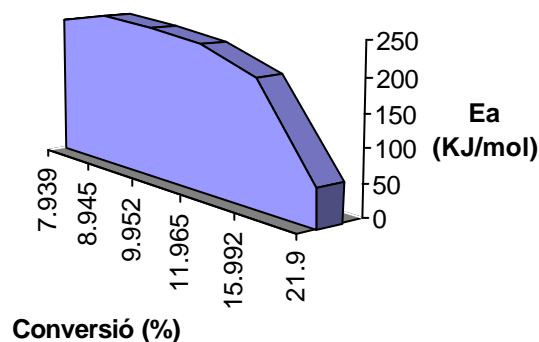
Per la pissarra de Ribesalbes-7 s'observa a la **taula 28** paràmetres cinètics semblants sobretot en l'interval 7.9% al 11.9%. Fora d'aquest interval l'energia d'activació i el producte  $A(1-?)^n$  disminueixen considerablement.

El perfil del gràfic obtingut per l'energia d'activació vs. conversió (**fig.25**) s'observa que és decreixent, indicant que la descomposició es pot regir per una reacció reversible.

**Taula 28.-** Paràmetres cinètics obtinguts a partir de l'eq. (23) per la pissarra de Ribesalbes-7: pendents ( $m = Ea/R$ ), ordenades a l'origen  $[\ln[A(1-?)^n]]$ , energies d'activació aparents ( $Ea$ ) i coeficients de correlació ( $R^2$ ) de l'eq. (23).

| Conversió (%) | m      | Ea (kJ/mol) | $\ln[A(1-?)^n]$ | $R^2$  |
|---------------|--------|-------------|-----------------|--------|
| 7.94          | 26846  | 223.12      | 32.95           | 0.9963 |
| 8.94          | 29021  | 241.28      | 35.64           | 1      |
| 9.95          | 28142  | 233.97      | 34.17           | 0.9999 |
| 11.96         | 26885  | 223.52      | 32.07           | 0.9994 |
| 15.99         | 23118  | 192.20      | 26.40           | 0.9999 |
| 21.90         | 7090.9 | 58.95       | 3.83            | 0.3604 |

**Fig.25.** Evolució de l'energia d'activació amb la conversió per Ribesalbes-7.



Els resultats obtinguts pels mètodes isoconversius diferencial i integral són semblants, és per això que la pissarra de Ribesalbes-3 no ha estat estudiada per aquest mètode i en canvi sí que es presenten els resultats en el mètode integral a conversió constant que es presenta més endavant.

### MÈTODES DE KISSINGER I FRIEDMAN

Els mètodes de Kissinger i Friedman es basen en el càlcul dels paràmetres cinètics en la temperatura on la pèrdua de pes és màxima. Aquesta temperatura ( $T_{max}$ ) es calcula a partir de la corba DTG. Aquests dos mètodes donen resultats fiables només si els paràmetres cinètics no varien amb la velocitat almenys on la conversió és màxima. Experimentalment els paràmetres cinètics varien degut a diferents perturbacions com la inèrcia tèrmica o altres. Per aquests mètodes es tracta d'estudiar si els resultats dels paràmetres cinètics obtinguts tenen validesa en les mostres estudiades.

Les temperatures màximes obtingudes es presenten a la **taula 29**.

**Taula 29.-** Temperatures màximes (°C) obtingudes de les corbes DTG a diferents velocitats pels carbons i pissarres bituminoses.

| ? (°C/min) | Mequinensa | Cañizara | Calaf               |                    | Ribesalbes-3 | Ribesalbes-7 |
|------------|------------|----------|---------------------|--------------------|--------------|--------------|
|            |            |          | 1 <sup>er</sup> pic | 2 <sup>o</sup> pic |              |              |
| 5 °C/min   | 436.608    | 468.381  | 303.63              | 530.593            | 485.592      | 480.758      |
| 15 °C/min  | 465.499    | 495.734  | 328.56              | 573.003            | 529.104      | 514.929      |
| 25 °C/min  | 481.686    | 508.748  | 350.80              | 582.865            | 533.900      | 533.359      |

### Mètode de Kissinger

En el cas del mètode de Kissinger els paràmetres cinètics no han de dependre de la conversió ja que la seva independència s'ha forçat en l'equació (27):

$$\ln \frac{?}{?Tm^2} \cdot \frac{?m^{?n?}}{n} \cdot \ln A \cdot \ln \frac{E}{R} \cdot \frac{E}{RTm} \quad (29)$$

**Taula 30.-** Valors de les energies d'activació aparents (Ea), logaritmes dels factors preexponencials (LnA) i ordre de reaccions (n) calculats mitjançant el mètode de Kissinger.

| KISSINGER               | LnA   | Ea (kJ/mol) | n  | R <sup>2</sup> |
|-------------------------|-------|-------------|----|----------------|
| Mequinensa              | 23.31 | 147.76      | 1  | 0,9988         |
| Cañizara                | 27.44 | 179.25      | 1  | 0,999          |
| Calaf 1er pic<br>2º pic | 17.67 | 93.00       | 1  | 0.9715         |
|                         | 20.85 | 146.55      | 3  | 0.9999         |
| Rib3                    | 20.21 | 139.79      | 1  | 0.9383         |
| Rib7                    | 18.82 | 134.49      | 11 | 1              |

### Mètode Friedman

Pel mètode de Friedman s'ha aplicat l'equació (30).

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

Per l'obtenir l'equació (30) no s'ha forçat la independència dels paràmetres cinètics amb la velocitat. Aquest fet implica que si els resultats obtinguts pels dos mètodes són molt diferents significa que els paràmetres cinètics varien on la conversió és màxima. Si s'observen els valors obtinguts en la **taula 30** i es comparen amb la **taula 31** s'observa que en el cas de Calaf (tant el primer com el segon pic) si bé els paràmetres cinètics no difereixen molt, els ordres de reacció són diferents. Passa el mateix a Ribesalbes-7 on en els ordres de reacció obtinguts són molt diferents. En la resta de mostres els paràmetres cinètics són relativament semblants.

**Taula 31.-** Valors de les energies d'activació aparents (Ea) i logaritme dels factors preexponencials (LnA) calculats mitjançant el mètode de Friedman.

| FRIEDMAN  | LnA   | Ea (kJ/mol) | n | R <sup>2</sup> |
|---|-------|-------------|---|----------------|
| Mequinensa                                      | 23.59 | 158.29      | 1 | 0.9963         |
| Cañizara  | 27.64 | 191.52      | 1 | 1              |
| Calaf 1 <sup>er</sup> pic<br>2 <sup>n</sup> pic | 18.19 | 96.47       | 8 | 1              |
|   | 13.01 | 108.70      | 1 | 0.9967         |
| Rib3  | 16.62 | 131.20      | 1 | 0.9246         |
| Rib7  | 15.67 | 124.51      | 1 | 0.999          |

## MÈTODES INTEGRALS

### ?? Increment de temperatura constant (? T = CT)

Pels mètodes integrals considerant l'increment de temperatura constant (ct.) s'ha aplicat l'equació (32).

$$g_{mn} (?) = (1/?_{mn}) \cdot \mathcal{O}_{mn} (T) \quad (32)$$

Aquest mètode consisteix en calcular la forma  $f(?)$  considerant increments de temperatura constants; l'energia d'activació i factor preexponencial resulten ser el valor mig en tot l'interval de temperatures considerat. En l'interval considerat per totes les mostres l'ordre de reacció és el mateix ja que s'ha escollit l'ordre de reacció que obté els millors coeficients de correlació al representar les equacions (32) en tot l'interval considerat.

### MEQUINENSA

L'increment de temperatura considerat en el cas de Mequinensa ha estat de 16.88.

Les equacions de les rectes obtingudes de representar  $g_{mn} (?)$  vs.  $1/?_{mn}$  en cada interval de temperatura han resultat ser les següents per al carbó de Mequinensa:

**Taula 32.-** Valors del pendent (M) i ordre de la reacció considerant increments de temperatura constants per Mequinensa.

| $? T (K)$     | $M = \mathcal{O}_{mn} (T)$ | $n$ | $R^2$  |
|---------------|----------------------------|-----|--------|
| 637.81-654.69 | 2.005                      | 13  | 0.6496 |
| 654.69-671.57 | 4.862                      | 13  | 0.7007 |
| 671.57-688.45 | 20.262                     | 13  | 0.9591 |
| 688.45-705.33 | 102.50                     | 13  | 0.9987 |
| 705.33-722.21 | 550.58                     | 13  | 0.9976 |
| 722.21-739.09 | 2740.40                    | 13  | 0.9968 |
| 739.09-755.97 | 17294                      | 13  | 0.9905 |
| 755.97-772.85 | 81646                      | 13  | 0.9959 |
| 772.85-789.73 | 277301                     | 13  | 0.9956 |
| 789.73-806.61 | 722227                     | 13  | 0.817  |

A partir dels pendents de la **taula 32** i representant la recta  $\ln[m/(T_m - T_n)]$  vs.  $1/T_i$  s'obté una energia d'activació aparent  **$E_a = 349.76 \text{ kJ/mol}$**  ( $R^2=0.9692$ ) que és una energia d'activació mitjana en l'interval 637.81 K- 806.61 K.

## CAÑIZARA

Pel carbó de Cañizara l'interval de temperatura considerat ha estat de 24.56 K. Seguint el procediment anterior s'han obtingut els següents resultats:

**Taula 33.-** Valors del pendent (M) i ordre de la reacció considerant increments de temperatura constants per Cañizara.

| $\Delta T$ (K)  | $M = \frac{\partial}{\partial T} \ln \left( \frac{m}{T_m - T_n} \right)$ | n  | $R^2$  |
|-----------------|--|----|--------|
| 646.35-670.91   | 1.73   | 10 | 0.7355 |
| 670.91-695.4747 | 5.48   | 10 | 0.9406 |
| 695.47-720.03   | 23.63  | 10 | 0.9967 |
| 720.03-744.59   | 109.08   | 10 | 0.9992 |
| 744.59-769.154  | 621.59   | 10 | 0.9983 |
| 769.15-793.71   | 3405.70  | 10 | 0.9891 |
| 793.71-818.27   | 10530  | 10 | 0.9886 |
| 818.27-842.83   | 35138  | 10 | 0.9833 |
| 842.83-867.39   | 159709   | 10 | 0.9821 |
| 867.39-891.99   | 645914   | 10 | 0.9951 |

Representant la recta  $\ln[m/(T_m - T_n)]$  vs.  $1/T_i$  s'obté una energia d'activació aparent mitjana entre 646.35 K a 891.99 K igual a  **$107.44 \text{ kJ/mol}$**  amb un coeficient de correlació acceptable (0.9918).

## CALAF

En el cas de Calaf només s'ha avaluat la màxima pèrdua de pes atribuïda al segon pic en la corba DTG. L'increment de temperatura considerat ha estat de 10 K, sent els resultats els següents:

**Taula 34.-** Valors del pendent (M) i ordre de la reacció considerant increments de temperatura constants per Calaf.

| $\Delta T$ (K) | $M = \frac{\partial}{\partial T} \ln \left( \frac{m}{T_m - T_n} \right)$ | N | $R^2$  |
|----------------|--|---|--------|
| 810.93-820.93  | 191.72   | 6 | 0.9805 |
| 820.93-830.93  | 242.36   | 6 | 0.9563 |
| 830.93-840.93  | 229.36   | 6 | 0.917  |
| 840.93-850.93  | 301.86   | 6 | 0.9025 |
| 850.93-860.93  | 530.59   | 6 | 0.9523 |
| 860.93-870.93  | 582.83   | 6 | 0.9522 |
| 870.93-880.93  | 500.48   | 6 | 0.6953 |
| 880.93-890.93  | 737.24   | 6 | 0.8683 |
| 890.93-900.93  | 907.39   | 6 | 0.8973 |

Fent el mateix procediment que en els anteriors casos s'obté una energia d'activació aparent mitjana en l'interval de 810.93 K a 900.93 K igual a **119.305 kJ/mol** amb un bon coeficient de correlació (0.9279).

### **RIBESALBES-7**

L'increment de temperatura considerat ha estat aproximadament de 5 K. Els resultats són els següents:

**Taula 35.-** Valors del pendent (M) i ordre de la reacció considerant increments de temperatura constants per Ribesalbes-7.

| $\Delta T$ (K) | $M = \frac{\ln k}{\ln T}$ | n  | $R^2$  |
|----------------|---------------------------|----|--------|
| 731.73-736.78  | 0.28                      | 17 | 0.9028 |
| 736.78-741.82  | 0.59                      | 17 | 0.9983 |
| 741.83-746.70  | 0.79                      | 17 | 0.9976 |
| 746.70-751.75  | 1.49                      | 17 | 0.973  |
| 751.75-756.79  | 1.46                      | 17 | 0.991  |
| 756.80-761.84  | 1.78                      | 17 | 0.9757 |
| 761.84-766.71  | 2.00                      | 17 | 0.9919 |

L'energia d'activació aparent mitjana obtinguda entre 731.73 K i 766.71 K és de **239.58 kJ/mol**.

### **RIBESALBES-3**

En aquest cas s'ha escollit increments d'aproximadament 10 K. Els resultats obtinguts són:

**Taula 36.-** Valors del pendent (M) i ordre de la reacció considerant increments de temperatura constants per Ribesalbes-3.

| $\Delta T$ (K) | $M = \frac{\ln k}{\ln T}$ | n  | $R^2$  |
|----------------|---------------------------|----|--------|
| 666.77-676.86  | 0.19                      | 21 | 0.4783 |
| 676.86-686.95  | 0.28                      | 21 | 0.4798 |
| 686.96-696.87  | 0.63                      | 21 | 0.8541 |
| 696.88-706.79  | 0.50                      | 21 | 0.7477 |
| 706.80-716.89  | 1.58                      | 21 | 0.9538 |
| 716.90-726.81  | 2.93                      | 21 | 0.8843 |
| 726.81-736.73  | 4.21                      | 21 | 0.955  |
| 736.73-746.81  | 8.42                      | 21 | 0.9967 |
| 746.82-756.81  | 21.49                     | 21 | 0.995  |
| 756.82-766.93  | 32.06                     | 21 | 0.9894 |

L'energia d'activació aparent mitjana entre 666.76 K i 756.81 K és de **231.26 kJ/mol**.

**?? Increment de conversió constant (? C = CT)**

Per aquest mètode integral l'equació aplicada és la (34).

$$\ln \frac{m}{T_n} - \frac{E}{RT_i} = \ln \frac{A}{g m} \quad (34)$$

Per aquest mètode s'han considerat intervals de conversió constants i en cada interval s'ha representat l'equació (34), de manera que a partir del pendent es pot calcular l'energia d'activació i de l'ordenada a l'origen el factor pre-exponencial.

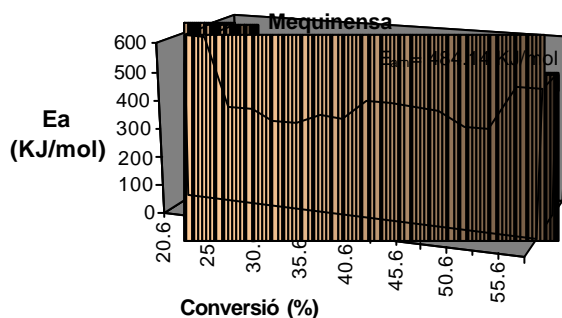
**MEQUINENSA**

S'observa que l'energia d'activació és elevada en l'interval comprès entre 20.6-25.5 %, després les pèrdues de pes estan associades a una energia d'activació més baixa que roman pràcticament constant fins a la conversió 55.6 %. L'energia d'activació aparent mitjana calculada és de **484.14 kJ/mol (fig.26)**.

**Taula 37.-** Valors dels pendents (M=E/R) considerant intervals de conversió constants per Mequinensa.

| ? C (%)   | M     | Ordenada | R <sup>2</sup> |
|-----------|-------|----------|----------------|
| 20.6-25.6 | 71699 | 106.36   | 0.9748         |
| 25.6-30.6 | 41568 | 60.01    | 0.9831         |
| 30.6-35.6 | 37854 | 53.73    | 0.9826         |
| 35.6-40.6 | 41503 | 58.18    | 0.9997         |
| 40.6-45.6 | 49977 | 68.90    | 0.9869         |
| 45.6-50.6 | 48578 | 65.95    | 0.9961         |
| 50.6-55.6 | 42555 | 56.61    | 0.9974         |
| 55.6-60.6 | 60424 | 79.21    | 0.9891         |

**Fig.26.-** Variació de l'energia d'activació amb la conversió pel carbó de Mequinensa.





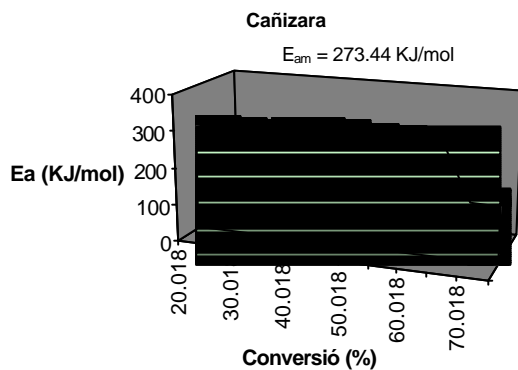
## CAÑIZARA

Es pot observar que l'energia d'activació roman constant gairebé en tot l'interval de conversió considerat. L'energia d'activació mitjana calculada en tot l'interval pren un valor de **273.44 kJ/mol**.

**Taula 38-** Valors dels pendents ( $M=E/R$ ) considerant intervals de conversió constants per Cañizara.

| ? C (%)       | M     | Ordenada | R <sup>2</sup> |
|---------------|-------|----------|----------------|
| 20.018-30.018 | 34664 | 48.98    | 0.9923         |
| 30.018-40.018 | 34570 | 46.69    | 0.9794         |
| 40.018-50.018 | 36809 | 47.94    | 1              |
| 50.018-60.018 | 36361 | 45.25    | 0.9924         |
| 60.018-70.018 | 36624 | 43.12    | 0.9412         |
| 70.018-80.018 | 18312 | 41.56    | 0.9433         |

**Fig.27.-** Variació de l'energia d'activació amb la conversió pel carbó de Cañizara



## CALAF

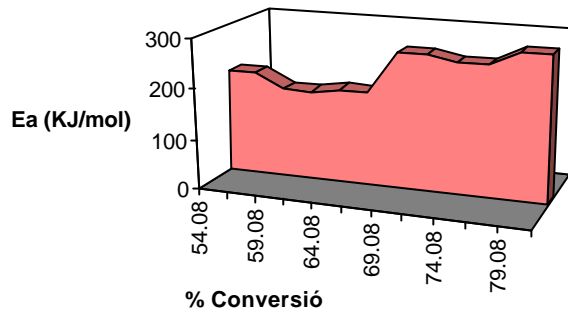
Pel carbó de Calaf l'estudi cinètic mitjançant aquest mètode s'ha realitzat en la degradació corresponent al segon pic de la corba DTG.

**Taula 39-** Valors dels pendents ( $M=E/R$ ) considerant intervals de conversió constants per Calaf.

| ? C (%)     | M     | Ordenada | R <sup>2</sup> |
|-------------|-------|----------|----------------|
| 54.08-59.08 | 25043 | 30.99    | 0.9688         |
| 59.08-64.08 | 21598 | 26.64    | 0.9514         |
| 64.08-69.08 | 22687 | 27.40    | 0.9868         |
| 69.08-74.08 | 33017 | 38.51    | 0.9868         |
| 74.08-79.08 | 31714 | 35.18    | 0.9638         |
| 79.08-84.08 | 35136 | 36.58    | 0.9688         |

En aquest cas s’observa una energia d’activació que tendeix a ser constant entre 54.08% a 69.08% i llavors augmenta considerablement (**fig.28**). S’ha obtingut una energia aparent mitjana de **234.44 kJ/mol**.

**Fig.28.-** Variació de l’energia d’activació amb la conversió pel carbó de Calaf



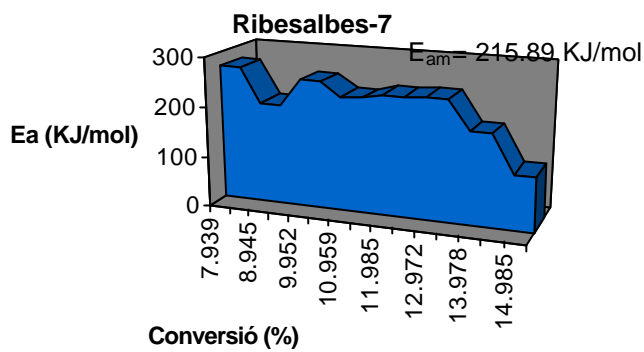
### **RIBESALBES-7**

L’evolució de l’energia d’activació marca una tendència a disminuir inicialment, llavors augmenta i s’estabilitza per tornar a disminuir. En general s’observa una constància amb tendència a disminuir (**fig.29**). S’ha obtingut una energia d’activació aparent mitjana de **215.89 kJ/mol**.

**Taula 40.-** Valors dels pendents ( $M=E/R$ ) considerant intervals de conversió constants per Ribesalbes-7.

| $\Delta C$ (%) | M     | Ordenada | $R^2$  |
|----------------|-------|----------|--------|
| 7.94-8.94      | 32721 | 45.54    | 0.9989 |
| 8.94-9.95      | 24265 | 33.56    | 0.9969 |
| 9.95-10.96     | 30711 | 42.22    | 0.9439 |
| 10.96-11.98    | 27525 | 37.60    | 0.9719 |
| 11.98-12.97    | 28731 | 39.14    | 0.9989 |
| 12.97-13.98    | 29119 | 39.40    | 0.9989 |
| 13.98-14.98    | 21782 | 29.55    | 0.9044 |
| 14.98-15.99    | 12890 | 34.69    | 0.938  |

**Fig.29.-** Variació de l'energia d'activació amb la conversió pel carbó de Ribesalbes-7.



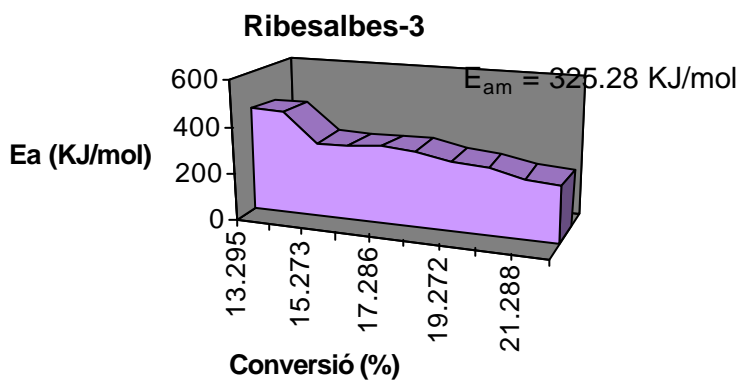
### RIBESALBES-3

Les energies d'activació obtingudes es presenten a la **figura 30**. Es pot observar que en l'interval de conversió 13-15% l'energia d'activació és elevada i tendeix a disminuir bruscament per llavors mantenir una tendència més o menys constant. L' energia d'activació aparent mitjana obtinguda és de **325.28 kJ/mol**.

**Taula 41.-** Valors dels pendents (M=E/R) considerant intervals de conversió constants per Ribesalbes-3.

| ? C (%)     | M     | Ordenada | R <sup>2</sup> |
|-------------|-------|----------|----------------|
| 13.29-15.27 | 53214 | 73.08    | 0.6982         |
| 15.27-17.29 | 38363 | 51.90    | 0.9316         |
| 17.29-19.27 | 39421 | 52.65    | 0.9621         |
| 19.27-21.29 | 34820 | 46.09    | 0.9165         |
| 21.29-23.29 | 29809 | 38.92    | 0.8211         |

**Fig.30.-** Variació de l'energia d'activació amb la conversió pel carbó de Ribesalbes-3



### 6.2.1.- ESTUDI DE L'ESQUEMA CINÈTIC

Els mètodes basats en la conversió constant (mètodes isoconversius) permeten avaluar l'evolució de l'energia d'activació amb la conversió. Aquest perfil dona informació sobre l'esquema cinètic que regeix les descomposicions. S'observa que els resultats calculats a partir dels mètodes isoconversius integrals i diferencials estan en concordància. Com s'ha esmentat anteriorment, l'equació d'Arrhenius permet descriure la dependència de la temperatura en reaccions heterogènies en les que intervé un sòlid. El coneixement dels paràmetres que intervenen en l'equació d'Arrhenius permet controlar la velocitat de reacció. No obstant el problema teòric sorgeix a l'hora d'interpretar els paràmetres cinètics. La teoria d'Arrhenius va ser desenvolupada per reaccions en les que intervenien gasos, però les seves nocions són aplicables a reaccions de sòlids. En concret, el concepte d'energia lliure és utilitzada en cinètica d'estats sòlids com la velocitat del procés tèrmicament activat de formació del nucli del producte (Raghavan i Cohen, 1975). Aquest concepte s'aplica quan es descriu en les velocitats de creixement del nucli així com la difusió en sòlids (Criado *et al.*, 1990). Totes les consideracions teòriques condueixen a equacions d'Arrhenius del tipus:

$$k = Z \exp(-E/RT)$$

On E està relacionada amb l'entalpia d'activació i Z amb la freqüència de les vibracions (Raghavan i Cohen, 1975; Le Claire, 1976).

En el cas dels combustibles fòssils estudiats no es poden interpretar els paràmetres d'Arrhenius d'una reacció en estat sòlid segons els anteriors termes descrits. Fins i tot les tècniques més sofisticades (Barret, 1973; Delmon, 1969) no permeten aïllar una reacció elemental que no és complicada per difusió, adsorció etc. És per això que els paràmetres cinètics calculats tenen un caràcter efectiu molt ampli. Les anàlisis termogravimètriques permeten mesurar els canvis en una propietat extensiva: la pèrdua de massa en funció de la temperatura. Aquestes mesures, però no permeten mesurar la contribució de la propietat física en una equació simple. Per tant un canvi en el pes és significatiu del conjunt de reaccions que tenen lloc. No obstant la majoria de mètodes es basen en la consideració que el procés investigat té lloc en un sol pas. No obstant molts mètodes donen valors inconsistents dels paràmetres d'Arrhenius que fan que la seva interpretació no tingui sentit (Halikia i Economacou, 1993). L'energia d'activació calculada a partir de mètodes isoconversius en descomposicions en les que tenen lloc diferents reaccions simultànies està governada per les energies d'activació de les reaccions simples així com per les contribucions d'aquestes reaccions en la velocitat del procés global a un interval de conversió donat.

Un canvi de l'energia d'activació amb la conversió indica un canvi d'una velocitat limitant del procés estudiat. L'estudi de la dependència de l'energia d'activació amb la conversió dóna informació sobre l'esquema cinètic que regeix un procés (Vyazovkin i Linert, 1995 a i b). Aquest esquema estableix la relació entre tota la cinètica del procés i el seu actual mecanisme. L'estudi d'aquestes reaccions és molt important per entendre la cinètica complexa de les transformacions del sòlid durant l'escalfament ja que sovint hi intervenen processos reversibles com la deshidratació, reagrupament, desorció etc. Diversos autors han obtingut bons resultats en descomposicions tèrmiques de polímers (Vyazovkin *et al.*, 1992; Levchik *et al.*, 1990; Vyazovkin *et al.*, 1993a), substàncies orgàniques sòlides (Vyazovkin *et al.*, 1990; Vyazovkin *et al.*, 1993b) i fusta (Vyazovkin, 1993). Algunes descomposicions es regeixen per processos reversibles tipus A? B caracteritzats per una energia d'activació pràcticament constant amb la conversió (Vyazovkin i Linert, 1995b). L'equació en condicions isotèrmiques que descriu aquest esquema és:

$$dW_A/dt = k_1(T) \cdot k_2(T) \cdot (W_{Aeq} - W_A) \cdot k_{ef}(T) \cdot (W_{Aeq} - W_A) \quad (40)$$

on *W*: conversió, *eq*: equilibri, *ef*: efectiva.

Altres descomposicions més complexes de sòlids es caracteritzen per la intervenció de reaccions reversibles i irreversibles. Suposant que una de les reaccions reversibles o irreversibles limiti el procés es poden considerar dos casos. La reacció reversible limita el procés si la velocitat de la reacció irreversible sobrepassa substancialment les velocitats de la reacció directa i inversa. En aquest cas la substància intermèdia B es transforma immediatament en P i el procés es converteix en dues etapes A? B? P. Si es considera que en el procés intervé la reacció irreversible com a limitant de la reacció, la cinètica d'aquests processos sota condicions isotèrmiques es descriu per la següent equació (Shmid i Sapunov, 1982):

$$dW_A/dt = Kk_2(T)(1 - W_A)/(1 + K) + k_{ef}(T)(1 - W_A) \quad (41)$$

Si el procés compleix la condició  $K \ll 1$ , la velocitat constant efectiva és igual a  $Kk_2(T)$ , de manera que es pot considerar:

$$E_{ef} = d \ln k_{ef} / d(1/T) = E_2 + H^o / R \quad (42)$$

On  $E_{ef}$  és l'energia d'activació efectiva,  $E_2$  és l'energia d'activació de l'equació irreversible,  $\Delta H^0$  és l'entalpia de la reacció reversible i  $R$  és la constant dels gasos. Això vol dir que pel procés considerat, l'energia d'activació calculada és igual a la suma de l'energia d'activació de la reacció irreversible i l'entalpia de la reacció reversible. Per un procés endotèrmic un increment de la temperatura implica que  $K \ll 1$ .

Això vol dir que l'energia d'activació calculada a les temperatures més altes aproxima l'energia d'activació de la reacció irreversible  $E_2$ .

Malgrat que aquests resultats són vàlids per condicions isotèrmiques, diversos autors consideren que també poden ser aplicats, almenys com una aproximació, en condicions no isotèrmiques (Vyazovkin i Linert, 1995b). Aquests autors afirmen que en condicions no isotèrmiques cal esperar una disminució de l'energia d'activació respecte la conversió. A més, el rang de valors de l'energia d'activació calculada vé limitada per la suma de l'energia d'activació de l'equació irreversible als extrems més superiors i l'entalpia de la reacció reversible als extrems més inferiors.

Respecte al perfil de les corbes obtingut al representar l'energia d'activació vs. conversió en les mostres estudiades s'observen diferents perfils. D'altra banda les mostres de Ribesalbes tenen un perfil semblant al descrit pels mecanismes regits per una equació reversible (Vyazovkin i Linert, 1995b). Aquest perfil es caracteritza per una disminució de l'energia d'activació amb la conversió juntament amb una tendència a mantenir-se constant en alguns intervals de conversió.

L'evolució de l'energia d'activació amb la conversió pel carbó de Mequinensa és caracteritza per una zona còncava seguida d'una convexa (**fig.22**). Aquest perfil ha estat descrit per una equació reversible seguida d'una irreversible (Vyazovkin i Linert, 1995b). Els valors numèrics màxim i mínim de les energies d'activació per Mequinensa en l'interval considerat (**taula 25**) són 1035.3 kJ/mol i 318.5 kJ/mol respectivament. El valor màxim s'estima aproximadament igual a la suma de l'energia d'activació de la reacció irreversible i l'entalpia de la reacció reversible. El valor mínim s'interpreta com l'estimació de l'energia d'activació per a la reacció irreversible.

Pel carbó de Cañizara s'observa que l'energia d'activació té una tendència a mantenir-se pràcticament constant amb la conversió. La independència de l'energia d'activació amb la conversió s'ha descrit per reaccions reversibles (Vyazovkin i Linert, 1995b).

Finalment, el carbó de Calaf manifesta un augment amb la conversió (corresponent a la degradació del segon pic de la corba DTG). Aquest augment respon en la majoria de casos a equacions competitives (Vyazovkin i Lesnikovich, 1990), encara que també algunes reaccions independents (Vyazovkin *et al.*, 1992) i consecutives (Vyazovkin, 1994) poden donar lloc a aquesta dependència.

**Cal destacar la importància** de l'estudi de l'esquema cinètic ja que fins ara no s'han realitzat estudis de l'esquema cinètic per carbons i pissarres bituminoses.

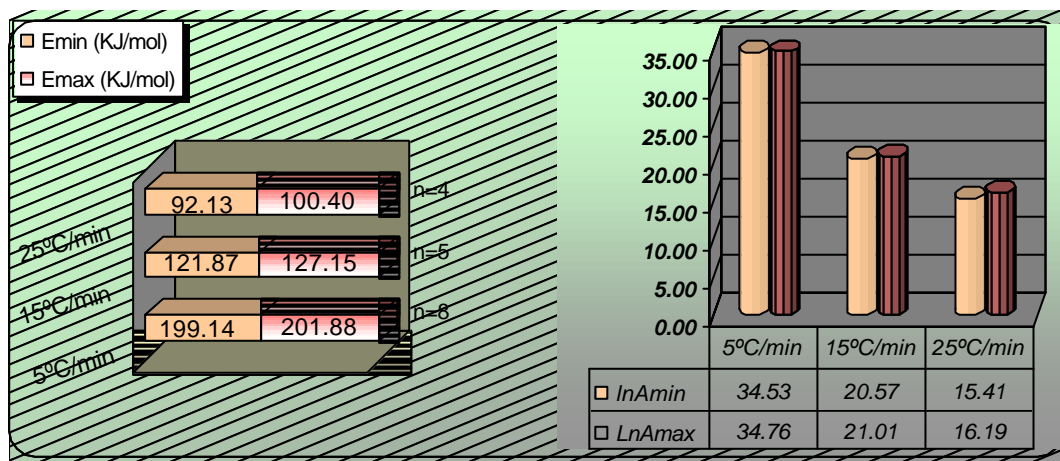
### 6.3.- CÀLCUL DE L'ENERGIA D'ACTIVACIÓ COM A INTERVAL

Els resultats obtinguts de l'energia d'activació i factor preexponencial com a interval comprès entre un valor mínim i màxim a partir de les equacions (38) i (39) es presenten en els següents gràfics corresponents a les diferents mostres llevat de Calaf.

#### MEQUINENSA

Com es pot observar en la **fig.31** no hi ha molta variació entre l'energia d'activació i factor preexponencial mínims i màxims. No obstant la variació d'aquests paràmetres per cada velocitat és més apreciable ja que està comprès entre els 200 kJ/mol (velocitat de 5°C/min) i els 100 kJ/mol (velocitat de 25°C/min). D'altra banda s'observa una disminució dels paràmetres cinètics amb la velocitat d'escalfament. Considerant que a la velocitat de 5°C/min la inèrcia tèrmica és menor es pot afirmar que quan més baixa és la velocitat més precisos són els resultats obtinguts. L'interval estudiat correspon a la perda màxima de pes que comprèn entre l'interval de conversió de 10.8% i 79.98%.

**Fig.31.-** Valors dels paràmetres cinètics mínims i màxims obtinguts de les equacions (38) i (39) per Mequinensa.

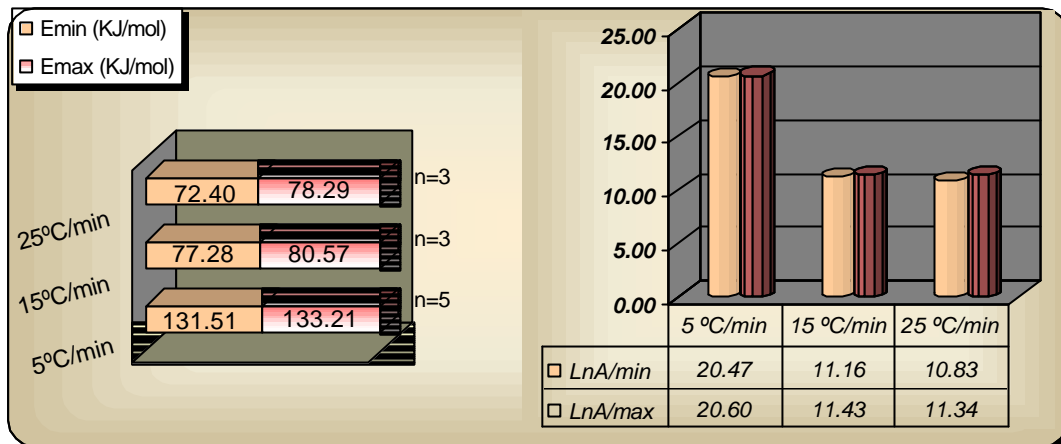


#### CAÑI ZARA

L'interval estudiat pel càlcul dels paràmetres cinètics pel carbó de Cañizara és 16.6 - 81.6%.

La variació dels paràmetres cinètics entre el valors mínims i màxims és molt petita. S'observa que l'energia d'activació és lleugerament inferior al carbó de Mequinensa. Els paràmetres cinètics també disminueixen amb la velocitat d'escalfament.

**Fig.32.-** Valors dels paràmetres cinètics mínims i màxims obtinguts de les equacions (38) i (39) per Cañizara.

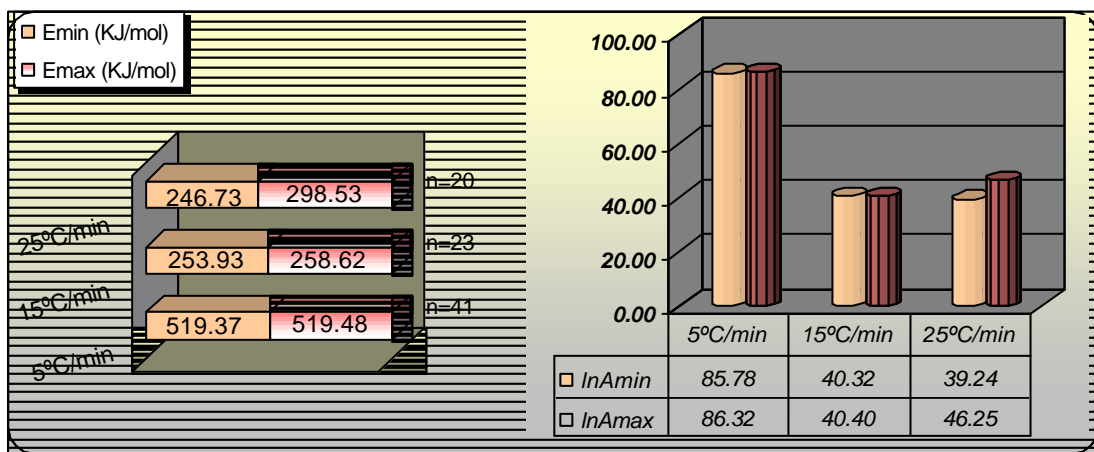


### TRIBESALBES-7

Els paràmetres cinètics de la mostra de Ribesalbes són bastant superiors al calculats pels carbons. Els paràmetres cinètics varien considerablement amb la velocitat (de l'ordre de 300 kJ/mol per la velocitat de 25°C/min a 520 kJ/mol per la velocitat de 5°C/min) i tenen tendència a disminuir amb l'augment de la velocitat d'escalfament degut a la inèrcia tèrmica.

L'interval de conversió considerat és: 9.4 - 18.2%.

**Fig.33.-** Valors dels paràmetres cinètics mínims i màxims obtinguts de les equacions (38) i (39) per Ribesalbes-7.





### RIBESALBES-3

Els paràmetres cinètics calculats per la pissarra de Ribesalbes-3 són del mateix ordre als calculats per Ribesalbes-7.

La variació dels paràmetres cinètics amb la velocitat d'escalfament és més acusada que en els carbons. Els ordres de reacció obtinguts per les pissarres són també més elevats.

**Fig.34.-** Valors dels paràmetres cinètics mínims i màxims obtinguts de les equacions (38) i (39) per Ribesalbes-3

