

**9.- MODEL MATEMÀTIC NLS**

**9.1.- APLICACIÓ DEL PROGRAMA**

L'anàlisi cinètica d'aquest model matemàtic utilitza algorismes de mínims quadrats no lineals (NLS) i recentment s'ha estat emprat per diversos autors obtenint resultats satisfactoris (Antal *et al.*, 1999)

L'anàlisi cinètica està basada en l'equació (5) expressada de la següent forma:

$$j \frac{dA}{dT} = \frac{1}{A} \cdot \frac{1}{e^{-m/T}} \quad (45)$$

on  $k$  és un paràmetre fixe (velocitat d'escalfament) i  $A$  (factor preexponencial),  $m=E/R$  i  $n$  (ordre de la reacció) són paràmetres variables que mitjançant algorismes de mínims quadrats no lineals minimitzen la **funció objectiva** següent:

$$F = \sum_{j=1}^N \frac{(j^{exp} - j^{calc})^2}{N \cdot n} \quad \text{Funció Objectiva}$$

$j^{exp}$  i  $j^{calc}$  són cadascun dels valors experimentals i calculats respectivament de la conversió a una temperatura ( $j$ ) donada.  $N$  és el nombre de punts que s'avaluen i  $n$  el nombre de graus de llibertat. El nombre de graus de llibertat en el nostre cas és 3 que corresponen als paràmetres variables  $A$ ,  $m$  i  $n$ . No cal confondre la  $n$  de la **funció objectiva** amb la variable ordre de reacció, designada també per  $n$ . La tolerància és un valor prefixat que estableix un criteri pel procediment iteratiu. S'ha fixat una tolerància de 0.05, és a dir un interval de confiança del 95%. Així doncs quan la diferència de  $F^2$  de les successives iteracions sigui menor a 0.05 el procediment iteratiu s'aturarà. El programa utilitzat per l'aplicació d'aquest algorisme és el MICRO-CAL ORIGIN 3.0.

L'equació (45) escrita i modificada per tal que el programa es pugui implementar és la següent:

$$j = \text{nsf.currow};$$

$$y = 1 - v(x,3,j) \cdot \frac{P1}{P2} \cdot \frac{1}{\exp(P3/X)^{P4}}; \quad (46)$$

on  $v(x,3,j)$  indica que les dades referents a la derivada de la conversió estan en la columna 3;  $y$  és la conversió; els paràmetres  $P1$ ,  $P2$ ,  $P3$  i  $P4$  amb correspondència a l'equació (45) són: la velocitat d'escalfament, factor preexponencial, quocient E/R i ordre de la reacció respectivament. El paràmetre  $P1$  és fixe i la resta són variables. Per tal de començar el *fitting* cal fixar uns paràmetres inicials; aquests són els mateixos que els calculats pel mètode diferencial basat en l'eq. (11) a la velocitat de 5°C/min en base a la millor linealitat al representar:

$$\ln \left( \frac{1}{f(T)} \cdot \frac{dT}{dt} \right) \text{ vs } \frac{1}{T}$$

Els paràmetres cinètics pel mètode iteratiu s'han calculat a la velocitat d'escalfament de 5°C/min ja que minimitza els errors produïts per la inèrcia tèrmica.

## 9.2- RESULTATS OBTINGUTS

### MEQUINENSA

En la mostra de Mequinensa s'ha considerat l'interval de temperatura comprès entre 670.15 K-759.15 K. La  $T_{\max}$  és a 709.75 K. Els resultats dels paràmetres després de realitzar el *fitting* són els següents i la corba corresponent es presenta en la **fig.9**.

---

#### Data: Mequinensa.

Model: USER

$\text{Chi}^2 (\text{?}^2) = 8.1971\text{E-}6$

P1 5 \*\*\*\*

P1 = 5°C/min

P2 464029402113.6528

**lnA = ln(P2) = 26.86**

P3 19843.03428

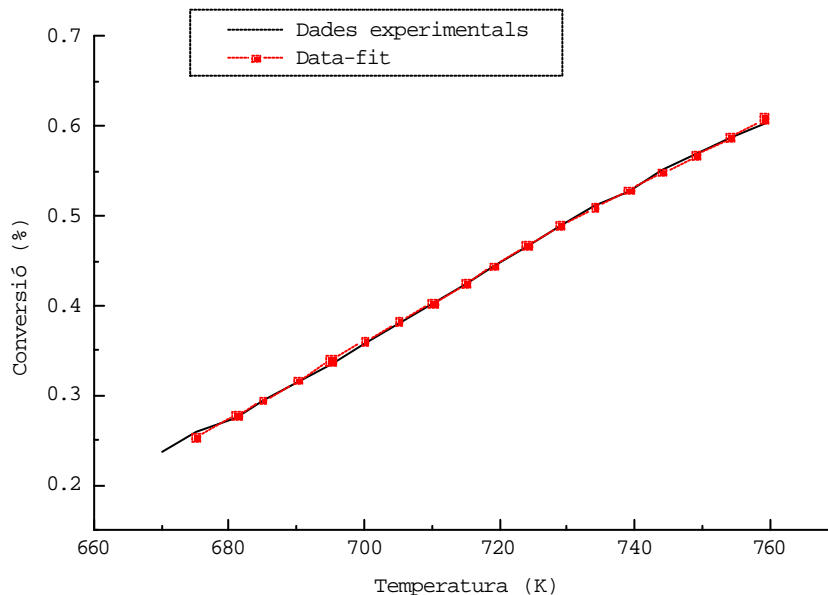
**Ea = (P3\*8.314)/1000 = 164.97 kJ/mol**

P4 5.21131

**n = 5.21**

---

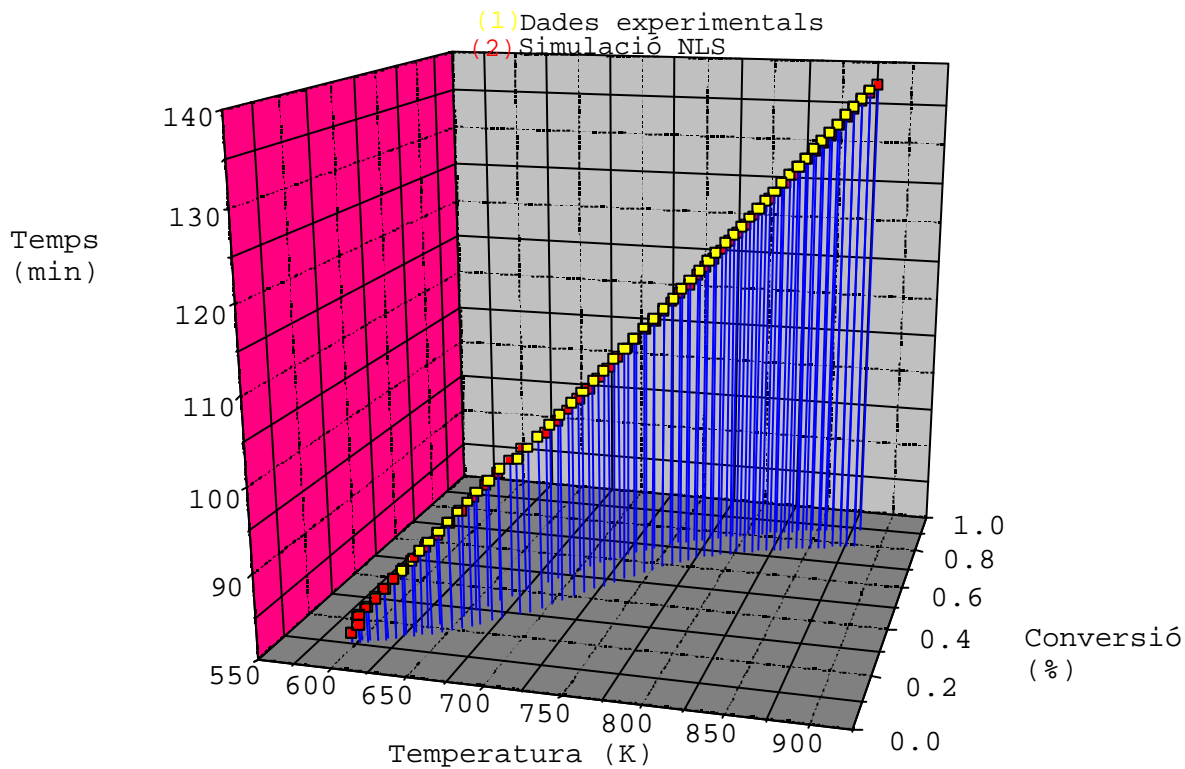
**Fig.9.-** Corbes experimental i l'obtinguda després del *fitting* per Mequinensa a 5°C/min amb els paràmetres LnA=26.86, E=164.97 kJ/mol i n= 5.21.



S'observa en la **figura 9** que l'aproximació és perfecta. Pel mètode diferencial basat en la millor linealitat de l'equació (11) s'han obtingut uns valors de  $E_a = 134.49$  kJ/mol,  $\ln A = 26.86$  i  $n = 5.21$  (**taula 4**). Per tant, tot i que la diferència no és excessiva sí que l'aproximació és més fiable ja que es basa en minimitzar els errors entre cada punt de les dades experimentals respecte les calculades.

Si amb els paràmetres obtinguts després de fer el *fitting* es simula l'equació (1) en funció de tres variables ( $x$ ,  $t$ ,  $T$ ) obtenim la corba de la **fig.10**. La simulació d'aquesta equació s'estructura segons el **programa 2** canviant els paràmetres corresponents a l'energia d'activació, factor preexponencial i ordre de la reacció.

**Fig.10.-** Corbes experimental i simulada amb els paràmetres cinètics  $\ln A=26.86$ ,  $E=164.97$  kJ/mol i  $n=5.21$  per Mequinensa a  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ .



S'observa en la **fig.10** que l'aproximació de corba simulada amb els paràmetres obtinguts després de fer el *fitting* amb l'experimental és bastant exacte. Si es compara aquest gràfic amb el de la **fig.3** s'observa que la corba simulada amb els paràmetres cinètics obtinguts amb el mètode NLS s'aproxima amb molta més exactitud a les dades experimentals que la corba simulada amb els paràmetres cinètics obtinguts en base a la millor linealitat d'una recta.

En el cas hipotètic que l'efecte compensació fos nul, els paràmetres cinètics s'haurien de mantenir constants a totes les velocitats d'escalfament. Per tal d'estimar com varien els paràmetres cinètics si no es té en compte l'efecte compensació s'han simulat les corbes a 5 °C/min, 15 °C/min i 25 °C/min mantenint constants els paràmetres cinètics (A, E, n) calculats a la velocitat de 5°C/min pel mètode NLS. A partir de les corbes simulades, s'han calculat els paràmetres cinètics a partir de dos mètodes basats en vèries corbes: mètode de Friedman (eq.30) basat en el punt on la conversió (o temperatura) és màxima i el mètode diferencial a conversió constant (eq.23). La simulació de les corbes s'ha realitzat utilitzant el programa de simulació SIMNON. El tipus de simulació és continua amb la temperatura. L'estructura del programa que simula la corba a la velocitat de 25°C/min i basat en l'equació (6) és el següent:

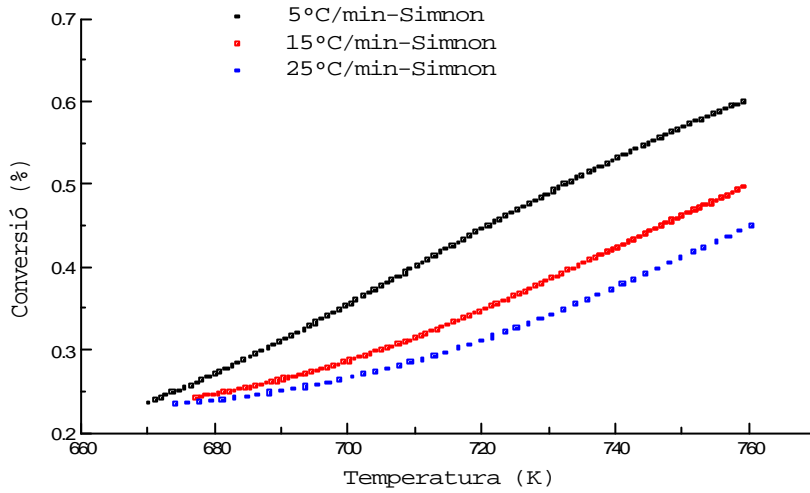
**Programa 6.-** Estructura del programa SIMNON per simular la corba de Mequinensa a la velocitat de 25 °C/min considerant  $\ln A=26.86$ ,  $E_a=164.97$  i  $n= 5.21$ .

continuous system menlsf25	
state x	<i>Conversió</i>
der dx	<i>Derivada conversió</i>
time te	<i>Temperatura</i>
dx =(1/b)*g*g1*A*exp(-m/te)	<i>Funció derivada conversió</i>
g=(1-x)*(1-x)*(1-x)*(1-x)*(1-x)	} <i>Funció F(?)</i>
g1=sqrt(sqrt(1-x))	
b:25	
x:0.23731	<i>Conversió inicial</i>
a:464029402113.65288648	<i>Factor preexponencial</i>
m:19843.03428	<i>Pendent (E/R)</i>
end	

Els programes de simulació a les velocitats de 5 i 15 °C/min són anàlegs al **programa 6** però variant la velocitat d'escalfament.

Les corbes simulades a les velocitats de 5, 15 i 25 °C/min que corresponen al **programa 6** es presenten en la **fig.11**.

**Fig.11.-** Corbes simulades a 5, 15 i 25 °C/min considerant  $\ln A=26.86$ ,  $E_a=164.97$  i  $n= 5.21$ . constants pel carbó de Mequinensa.



Per a calcular els paràmetres cinètics mitjançant les equacions (23) i (30) cal disposar de les dades de conversió màxima, derivada conversió màxima i temperatura màxima a les velocitats de 5, 15 i 25 °C/min. Aquestes dades obtingudes pel programa SIMNON a partir de les corbes simulades de la **fig.11** es presenten en la **taula 1**.

**Taula 1.** Valors de temperatura, conversió i derivada màximes de les corbes simulades a 5, 15 i 25 °C/min per Mequinensa. Valors dels paràmetres cinètics obtinguts a partir de l'eq. (30).

$\gamma$ (°C/min)	$T_{max}$ (K)	$C_{max}$	$[dc/dT]_{max}$	Mètode Friedman
5	709.311	0.3978	0.00459	(eq.30)
15	740.291	0.4245	0.00389	<b><math>E_a= 161.24</math> kJ/mol</b>
25	779.751	0.5207	0.00347	<b><math>\ln A= 26.11</math></b>
				<b><math>n =5</math></b>
				<b><math>R^2=0.9999</math></b>

Si es comparen aquests resultats amb els obtinguts a partir de les dades experimentals s'observa que els valors numèrics són semblants ( $E_a = 158.290$  kJ/mol;  $\ln A = 23.58$ ), en canvi l'ordre de reacció de les dades experimentals ( $n=1$ ) difereix molt de l'obtingut per simulació ( $n=5$ ) difereix molt l'obtingut. Cal dir, però, que una variació considerable de l'ordre de reacció suposa un increment molt petit dels paràmetres cinètics ( $E_a$  i  $\ln A$ ): en el carbó de Mequinensa per  **$n = 5$**  els paràmetres cinètics calculats pel mètode de Friedman a partir de les dades experimentals on la  $T_{max}$  són  **$E_a = 169.16$  kJ/mol** i  **$\ln A= 27.47$**  i  $r^2 = 0.9946$  i per  **$n=1$**  són  **$E_a = 158.29$  kJ/mol,  $\ln A=23.58$** .

Així doncs malgrat obtenir ordres de reacció unitaris pel mètodes de Friedman i Kissinger, segurament no són representatius del model cinètic que regeix la piròlisi en el punt on la pèrdua de pes és màxima. Aquest ordre reflecteix la bona correlació existent entre els valors de la conversió, derivada amb la velocitat d'escalfament degut a l'efecte compensació.

El fet que la variació dels paràmetres cinètics sigui poca respecte ordres de reacció diferents es deu a què l'efecte compensació o altres errors sistemàtics en la mesura de la temperatura no són tan acusats.

A més, si es consideren temperatures prop de la temperatura màxima (710.15 K-715.15 K) i es calculen els paràmetres cinètics pel mètode diferencial basat en l'eq.(11) a 5°C/min en resulta una  $m = E/R = 19428$   $\ln A = 24.55$   $n = 5$ , en canvi per  $n = 1$  dona valors que no resulten coherents:  $m = 4590.1$  i  $\ln A = -1.59$ . Per tant la consideració d'un ordre de reacció igual a la unitat és en molt casos errònia ja que aquest ordre vé modificat per l'efecte compensació.

Per a molts autors, el valor de l'ordre de reacció es suposa la unitat que s'interpreta com una descomposició homogènia on la velocitat de reacció és directament proporcional a la massa no reaccionant.

No obstant s'han trobat valors d'ordre de la reacció diferents a la unitat (Conesa *et al.*, 1997); aquests resultats poden ser el resultat de la variació de la superfície de reacció quan la descomposició té lloc (Font i García, 1995) i també de la influència considerable dels efectes de difusió (Levenspiel, 1979).

Seria vàlida la suposició d'ordre unitari en la  $T_{max}$  en els casos en què la descomposició tèrmica calculada per algun mètode basat en una corba respongui a una equació de primer ordre, per exemple en el cas de la descomposició de la cel.lulosa (Antal *et al.*, 1999).

La consideració d'una equació de primer ordre ha estat també fortament criticada per Burnham (1998). Aquest autor afirma que l'energia d'activació aparent calculada per mostres amb un percentatge significant de sofre orgànic és més baixa que la realment obtinguda i té en compte 3 reaccions amb la mateixa energia d'activació (51 kJ/mol) i diferents factors preexponencials ( $1E13$ ,  $3.3E13$  i  $1E14$ ) considerant experiments isotèrmics. L'exemple real que complia les condicions va ser una mescla de tres alcans pels quals l'energia d'activació és independent de la longitud de la cadena i el factor preexponencial és proporcional a la longitud de la cadena (Voge and Good, 1949). Malgrat les tres reaccions tenien energia de 51 kJ/mol, considerant la suma de les tres l'energia d'activació en un temps fixe va resultar ésser 37 kJ/mol. Burnham explica aquest fet per què a temperatures més altes tenen lloc les reaccions més refractàries, i per això la velocitat de reacció total s'accelera menys del que caldria esperar per una reacció simple a mesura que la temperatura s'incrementa. Aquest efecte es manifesta en una baixa energia d'activació.

Una situació anàloga es produeix quan els experiments són no isotèrmics ja que la superposició de tres equacions de primer ordre amb diferents factors preexponencials causa un canvi en l'energia aparent total de la reacció. La  $T_{\max}$  està inversament relacionada amb l'energia d'activació, sobretot en carbons o pissarres que contenen un alt contingut en sofre orgànic. És per això que les energies d'activació calculades a partir dels mètodes de Kissinger o Friedman poden donar energies aparents molt baixes i per tant induir a errors interpretatius ja que com s'ha discutit molt en diferents articles quan més alt és el sofre orgànic més baixa serà l'energia d'activació degut al fet que els enllaços S-C són més febles que els C-C (Braun i Burnham, 1987; Burnham, 1990; Reynolds *et al.*, 1995). Aquesta hipòtesi proposada per Burnham (1998), ha estat discutida per Lewan (1998a) que es partidari de suposar un ordre de reacció de primer ordre experimentalment comprovada per diversos autors (Tannenbaum i Aizenshtat, 1985; Ruble, 1996). Burnham critica el fet que Lewan consideri una reacció de primer ordre en el rang on es produeix l'expulsió d'hidrocarburs ja que la composició heterogènia del querogen va variant amb la conversió i a menys que la reacció sigui una reacció uniforme de primer ordre la hipòtesi considerada invalida l'equació d'Arrhenius. Lewan (1998a) en els seus experiments isotèrmics pel càlcul dels paràmetres cinètics considera  $\ln[1/(1-x)]$  vs.  $t$ , sense considerar la derivada de la conversió, ja que suposa que la reacció és uniforme de primer ordre.

Suposar la derivada de la conversió nul·la per experiments isotèrmics equival a considerar-la constant per experiments no isotèrmics a velocitat d'escalfament constant. Per mostres com els carbons de Cañizara i Mequinensa on la pèrdua màxima està associada a hidrocarburs alifàtics, la variació de la conversió amb la temperatura és pràcticament constant i uniforme; pel contrari les pissarres de Ribesalbes-3, Ribesalbes-7 i el carbó de Calaf la conversió no varia d'una forma tan lineal amb la temperatura, degut a una complexitat més gran de les reaccions o a errors sistemàtics en la mesura de la temperatura. En base als resultats obtinguts i tenint en compte que es treballa en condicions no isotèrmiques el fet de suposar una equació uniforme de primer ordre induir a errors. Per exemple, si es suposa per la pissarra de Ribesalbes-7 una equació de primer ordre on la pèrdua associada a l'expulsió d'hidrocarburs, s'obtenen resultats erronis (ordenada a l'origen negativa). No es pot prescindir de la derivada de la conversió ja que en tractar-se d'experiments no-isotèrmics és evident que la conversió varia. Per tant pensem el fet de considerar ordre de reacció igual la unitat fa que resultats dels paràmetres cinètics no siguin representatius i a la vegada erronis.

D'altra banda també s'ha calculat l'energia d'activació aparent a partir del mètode diferencial a conversió constant (eq.23) a partir de les corbes simulades anteriorment. Considerant conversions constants a 40.13% i 48.89% els valors de les temperatures i corresponents derivades és presenten a la **taula 2**.



**Taula 2.** Valors de temperatura, conversió i derivada de la conversió a conversions de 40.12% i 48.44% de les corbes simulades a 5, 15 i 25 °C/min per Mequinensa. Valors dels paràmetres cinètics obtinguts a partir de l'eq. 23.

? (°C/min)	T <sub>40.12%</sub> (K)	T <sub>48.88%</sub> (K)	[dc/dT] <sub>40.12%</sub>	[dc/dT] <sub>48.88%</sub>	Ea mètode diferencial eq.23
5	710.39	730.54	0.00418	0.0045	Ea <sub>40.12</sub> = 179.03 kJ/mol
15	734.47	758.07	0.00384	0.00372	Ea <sub>48.88</sub> = 157.99 kJ/mol
25	746.76	771.34	0.00364	0.0036	

Si es comparen les energies d'activació obtingudes a partir de les corbes simulades amb les calculades a partir de les corbes experimentals, s'observa que aquests últims paràmetres són molt superiors als obtinguts en la simulació; mitjançant les dades experimentals s'obté una energia de 391.35 kJ/mol a una conversió de 45.6% i 409.14 kJ/mol a 50.6%.

Per tant els mètodes basats a partir de vàries corbes estan sotmesos a errors considerables degut a l'efecte compensació que fan que els valors de les energies d'activació siguin molt més alts.

## CAÑIZARA

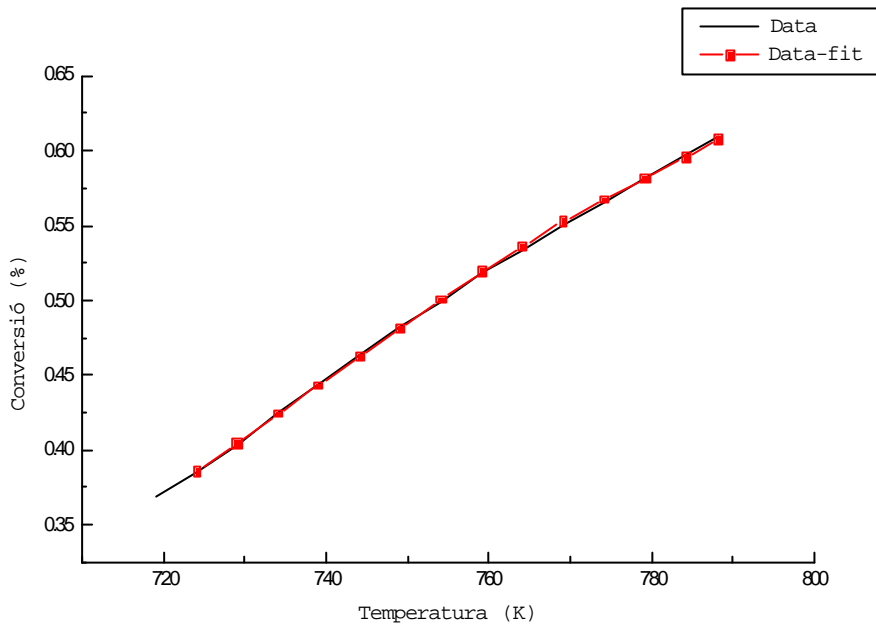
L'interval considerat pel carbó de Cañizara ha estat el de pèrdua màxima de pes, que comprèn l'interval de temperatures 719.15 K-788.15 K. La temperatura on la pèrdua de pes és màxima és a 741.53 K a 5°C/min. Els paràmetres obtinguts després de fer el *fitting* són els següents i la corba corresponent es presenta en la **fig.12**.

---

<b>Data: Cañizara</b>	
Model: USER	
Chi <sup>2</sup> = 3.2144E-6	
P1	5 ****
P2	1.3055E14 <b>LnA = ln(P2) = 32.50</b>
P3	24102.66168 <b>Ea = (P3*8.314)/1000 = 200.39 kJ/mol</b>
P4	6.54579 <b>n = 6.54</b>

---

**Fig.12.-** Corbes experimental i l'obtinguda després del *fitting* per Cañizara a 5°C/min amb els paràmetres  $\ln A=32.50$ ,  $E=200.39$  kJ/mol i  $n=6.54$ .



Si es comparen aquests paràmetres amb els obtinguts en la **taula 5** (eq.11) s'observa una diferència considerable ja que  $E_a = 104.14$  kJ/mol  $\ln A = 15.25$   $n = 4$ . Aquests resultats són sorprenents si tenim en compte que la corba simulada amb aquests paràmetres cinètics s'aproximava molt a la corba experimental.

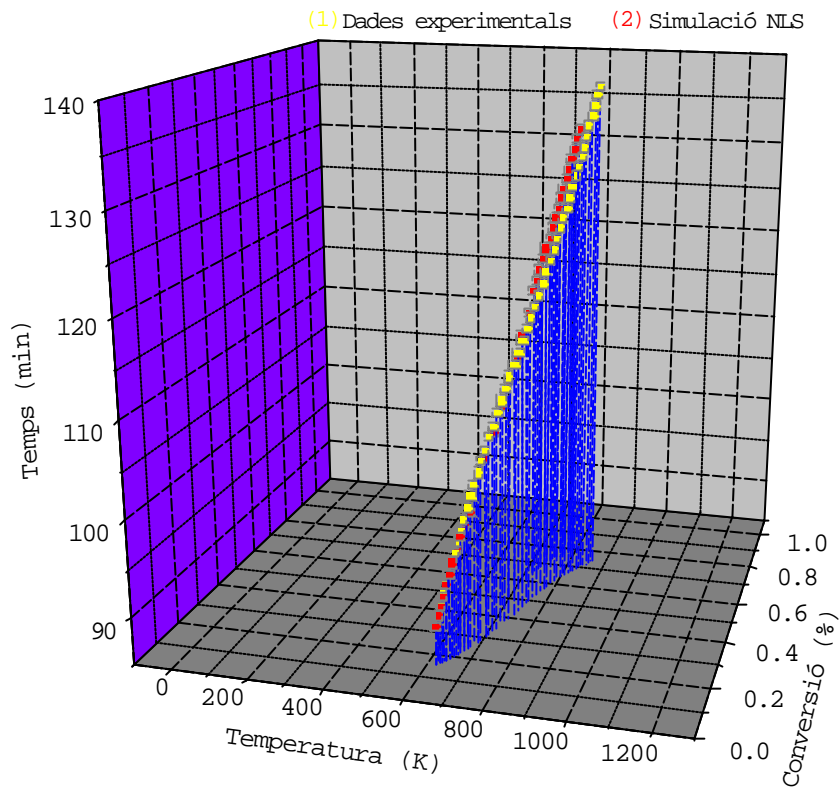
Cal tenir en compte que el mètode iteratiu minimitza els errors en cada punt i per tant obté uns paràmetres cinètics més fiables.

Per tant el càlcul dels paràmetres cinètics basats en la millor linealitat d'una recta pot donar resultats erronis encara que els coeficients de correlació siguin excel·lents.

S'observa que l'energia d'activació del carbó de Mequinensa és inferior a la de Cañizara contràriament als resultats obtinguts pel mètode diferencial basat en l'equació (11). També es pot veure en la **fig.12** la molt bona correlació que hi ha entre les corbes experimental i l'obtinguda després del *fitting*.

Si amb els paràmetres obtinguts després de fer el *fitting* es simula l'equació (1) en funció de tres variables ( $\rho$ ,  $t$ ,  $T$ ) s'obté la corba de la **fig.13**. La simulació d'aquesta equació s'estructura segons el **programa 2** canviant els paràmetres corresponents a l'energia d'activació, factor preexponencial i ordre de la reacció.

**Fig.13.-** Corbes experimental i simulada amb els paràmetres cinètics  $\ln A=32.50$ ,  $E=200.38$  kJ/mol i  $n=6.54$  per Cañizara a  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ .



Si es compara la **fig.13** amb la **fig.5** s'observa que la corba obtinguda amb els paràmetres cinètics del mètode NLS és la que més s'aproxima a l'experimental.

Paral·lelament a Mequinensa, amb els paràmetres cinètics obtinguts després de fer el *fitting* s'han simulat les corbes a les velocitats de 5, 15 i  $25^\circ\text{C}/\text{min}$  per tal de veure com varien els paràmetres cinètics si no es té en compte l'efecte compensació. El **programa 7** és un model de l'estructura del programa en el llenguatge SIMNON per la corba de Cañizara a  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ . Els programes a les velocitats de 15 i  $25^\circ\text{C}/\text{min}$  són iguals però variant la velocitat d'escalfament.

**Programa 7.-** Estructura de programa SIMNON per simular la corba de Cañizara a la velocitat de 5 °C/min amb  $\text{Ln}A=32.5$ ,  $E=200.39$  kJ/mol i  $n=6.54$ .

```

continuous system caznlsf

state x
der dx
time te
dx=(1/b)*g*g1*A*exp(-m/te)
g=(1-x)*(1-x)*(1-x)*(1-x)*(1-x)*(1-x)
g1=sqrt(1-x)

b:5
x:0.36818

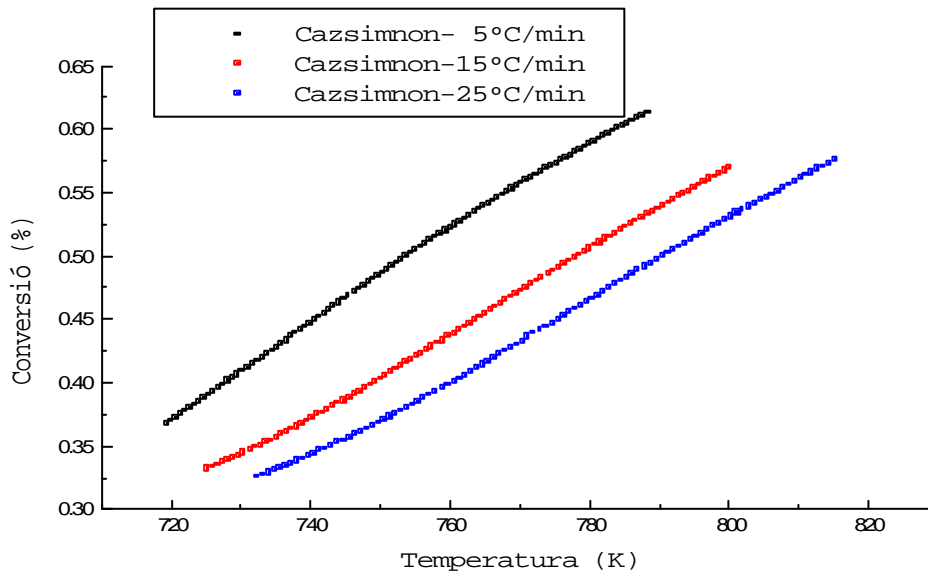
a:1.3055E14
m:24102.66168

end

```

Les corbes simulades es presenten en la **fig.14**.

**Fig.14.-** Corbes simulades a 5, 15 i 25 °C/min considerant  $E = 200.39$  kJ/mol,  $\text{Ln}A = 32.50$  i  $n = 6.54$  constants pel carbó de Cañizara.



A partir de les corbes simulades s'obtenen els següents valors de temperatura, conversió i derivada on les conversions són màximes (**taula 3**)

**Taula 3.-** Valors de temperatura, conversió i derivada màximes de les corbes simulades a 5, 15 i 25 °C/min per Cañizara. Valors dels paràmetres cinètics obtinguts a partir de l'eq. (30).

$\gamma$ (°C/min)	$T_{max}(K)$	$C_{max}$	$[dC/dT]_{max}$	Mètode Friedman
5	733.64	0.4237	0.00392	(eq.30)
15	763.40	0.4500	0.00347	<b>Ea = 197.69 kJ/mol</b>
25	774.48	0.4481	0.00335	<b>LnA = 31.785</b>
				<b>N = 6</b>
				<b>R<sup>2</sup> = 1</b>

L'energia d'activació obtinguda on la conversió és màxima és 197.69 kJ/mol. S'aprecia que els paràmetres cinètics no difereixen molt dels experimentals ( $E_a = 191.52$  kJ/mol;  $\ln A = 27.64$   $n = 1$ ) però sí que difereix l'ordre de reacció. El mateix raonament realitzat en el cas de Mequinensa és vàlid per Cañizara i per tant la consideració de primer ordre en el punt on la temperatura és màxima tampoc és vàlida pel carbó de Cañizara. Per  $n = 6$  l'energia d'activació calculada a partir de les dades experimentals pel mètode de Friedman és 228.28 kJ/mol i  $\ln A = 36.217$   $r^2=0.9982$ . Per tant, paral·lelament a Mequinensa grans diferències en l'ordre de reacció fan variar poc els paràmetres cinètics. Així doncs la consideració de l'ordre de reacció igual a la unitat en el punt on la temperatura és màxima no és vàlida.

Si es calcula l'energia d'activació pel mètode diferencial a conversió constant a partir de les corbes simulades s'obtenen els següents valors de temperatura i derivada de la conversió. S'ha considerat una conversió mitjana compresa entre les conversions màximes obtingudes a les diferents velocitats (43.094%) i una altra conversió propera al 50%.

**Taula 4.** Valors de temperatura, conversió i derivada de la conversió a conversions de 40.12% i 48.44% de les corbes simulades a 5, 15 i 25 °C/min per Cañizara. Valors dels paràmetres cinètics obtinguts a partir de l'eq. 23.

$\gamma$ (°C/min)	$T_{43.094\%}$	$T_{49.106\%}$	$[dc/dT]_{43.094}$	$[dc/dT]_{49.10}$	Ea mètode diferencial eq.23
	(K)				
<b>5</b>	735.89	751.295	0.00391	0.00374	<b>Ea<sub>43.09%</sub> = 202.08 kJ/mol</b>
<b>15</b>	758.08	775.45	0.00344	0.00340	<b>Ea<sub>49.10%</sub> = 200.73 kJ/mol</b>
<b>25</b>	769.60	787.53	0.00332	0.00328	

Si es comparen els valors de l'energia d'activació de la **taula 4** amb els obtinguts en la **taula 26** s'observa que són inferiors. Així doncs es confirma una vegada més que els mètodes basats a partir de vàries corbes estan sotmesos a errors que fan que els paràmetres cinètics siguin superiors.

## CALAF

Pel carbó de Calaf s'ha considerat el **primer pic** (associat al sofre orgànic) de la pèrdua màxima de pes situat a 576.78 K i el *fitting* s'ha realitzat en l'interval 533.15 K-587.15 K. La descomposició en aquesta etapa és més complexa que en els carbons de Mequinensa i Cañizara. Els paràmetres obtinguts després de fer el *fitting* es presenten a continuació i la corba que correspon a aquests paràmetres és presenta en la **fig.15**:

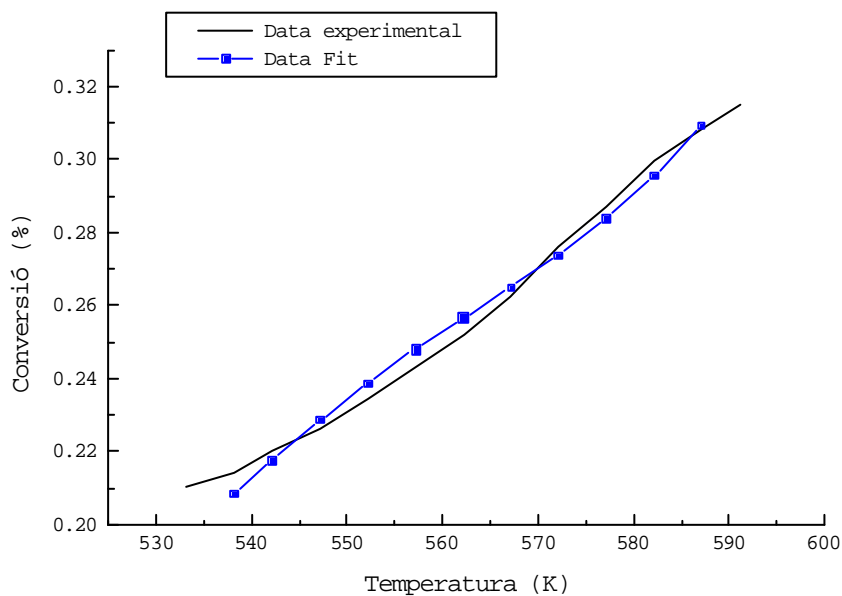
---

**Data: Calaf\_**  
 Model: USER  
 Chi<sup>2</sup> = 1.729E-5

P1	5	****
P2	7.376E18	ln A = 43.44
P3	23302.27693	Ea = 193.73 kJ/mol
P4	22.56166	n = 22.56

---

**Fig.15.-** Corbes experimental i l'obtinguda després del *fitting* per Calaf a 5°C/min considerant E=193.73 kJ/mol; LnA=43.33 i n=22.56.



S'observa en la **fig.15** que l'aproximació de la *corba fitting* amb les dades experimentals no és tan perfecta com en els carbons de Cañizara i Mequinensa.

Per tal d'aproximar més la corba experimental amb la simulada s'han simulat diferents corbes mantenint constants els paràmetres de l'energia d'activació i ordre de la reacció i variant el factor preexponencial ja que aquest paràmetre és més susceptible al gradient tèrmic que l'energia d'activació (Antal *et al.*, 1999).

Per tal de simular les corbes amb diferents factors preexponencials s'ha emprat el llenguatge SIMNON. El tipus de simulació és també continua. L'estructura del programa es presenta a continuació:

**Programa 8.-** Estructura del programa SIMNON per simular la corba de Calaf a 5°C/min considerant  $E=193.73$  kJ/mol,  $\ln A=43.47$  i  $n=22.5$ .

```

continuous system cfnlsf

state x                               Conversió
der dx                                 Derivada conversió
time te                                Temperatura
dx=(1/b)*g*g*g1*g2*A*exp(-m/te)      Funció derivada conversió
g=sqr((1-x)*(1-x)*(1-x)*(1-x)*(1-x)) }
g1=(1-x)*(1-x)                        Funció f(?)
g2=sqrt((1-x))
b:5                                    Velocitat d'escalfament
x:0.21028                              Conversió inicial

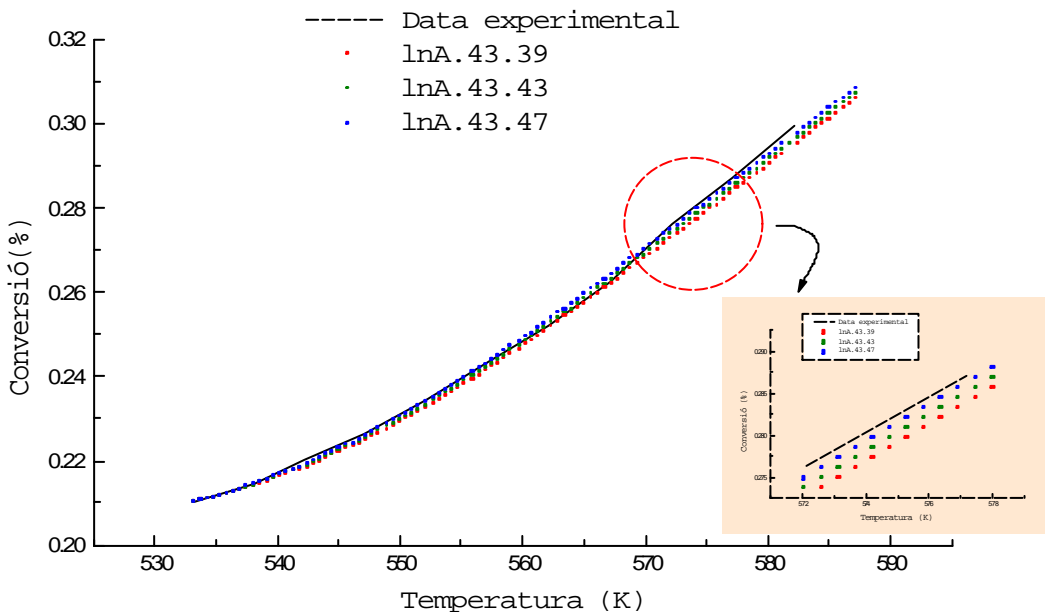
a:7.564515695E18                       Factor preexponencial
m:23302.27693                           Pendent E/R

end
    
```

Per a obtenir les altres corbes a diferents factors preexponencials l'estructura del programa és la mateixa però variant el paràmetre  $a$  (factor preexponencial).

Com es pot observar en la **fig.16** la corba experimental s'aproxima més a la simulada quan  $\ln A = 43.47$ .

**Fig.16.-** Representació diferents corbes de Calaf a 5 °C/min amb paràmetres fixes  $E_a = 193.73$  kJ/mol  $n = 22.56$  i variables  $\ln A = 43.39$ ,  $\ln A = 43.43$  i  $\ln A = 43.47$ .



Per tant s'accepten els paràmetres  $E = 193.73 \text{ kJ/mol}$ ,  $n = 22.56$  i  $\ln A = 43.47$  com els que aproximen més la corba a les dades experimentals. Si es consideren aquests paràmetres constants a les diferents velocitats i es simulen les corbes a les velocitats de  $15^\circ\text{C/min}$  i  $25^\circ\text{C/min}$  obtenim els valors de temperatura, conversió i derivada conversió màximes de la **taula 5**:

**Taula 5.** Valors de temperatura, conversió i derivada màximes de les corbes simulades a 5, 15 i 25  $^\circ\text{C/min}$  per Calaf. Valors dels paràmetres cinètics obtinguts a partir de l'eq. (30).

$?$ ( $^\circ\text{C/min}$ )	$T_{\max}$ (K)	$C_{\max}$	$[dC/dT]_{\max}$	Mètode Friedman $E_a = 175.98 \text{ kJ/mol}$
5	575.90	0.28364	0.0022271	$\ln A = 40.31$
15	587.15	0.27261	0.002270	$N = 24$
25	590.15	0.26374	0.002192	$R^2 = 1$

Pel mètode de Friedman a partir les dades experimentals es va obtenir una  $E_a = 96.47 \text{ kJ/mol}$   $\ln A = 18.186$  i  $n=8$  (**taula 31**). Així doncs, els paràmetres cinètics són bastant diferents als obtinguts experimentalment. En aquest cas no només s'observa una diferència en l'ordre de reacció sinó també amb l'energia d'activació i factor preexponencial. Aquesta diferència pot venir atribuïda a un efecte compensació més acusat i/o a altres efectes perturbadors en la mesura de la temperatura.

Pel mètode diferencial basat en l'eq.23 s'ha obtingut una energia d'activació aparent a la conversió de 22% igual a  $192.31 \text{ kJ/mol}$  (**taula 6**).

**Taula 6.** Valors de temperatura, conversió i derivada de la conversió a la conversió de 22% de les corbes simulades a 5, 15 i 25  $^\circ\text{C/min}$  per Calaf.

$?$ ( $^\circ\text{C/min}$ )	$T_{22\%}$ (K)	$[dc/dT]_{22}$	$E_a$ mètode diferencial eq.23 $E_a_{22\%} = 192.31 \text{ kJ/mol}$
5	542.84	0.00128	
15	564.15	0.00213	
25	569.71	0.00191	



## RIBESALBES-7

Per les pissarres de Ribesalbes s'observa que la descomposició és més complexa ja que el gràfic de conversió *vs.* temperatura no respon a una linealitat tan perfecta com en els casos de Mequinensa i Cañizara. Aquesta manca de linealitat sobretot observada en Ribesalbes-3 pot ser deguda a efectes perturbadors de les condicions experimentals i/o a la complexitat de les reaccions que intervenen en la descomposició.

Per la pissarra de Ribesalbes-7 la temperatura màxima associada a la pèrdua de pes deguda al sofre orgànic a 5°C/min és de 753.9 K; per això s'ha considerat l'interval 724.15 K-754.15 K.

Realitzant el *fitting* els paràmetres calculats són els següents:

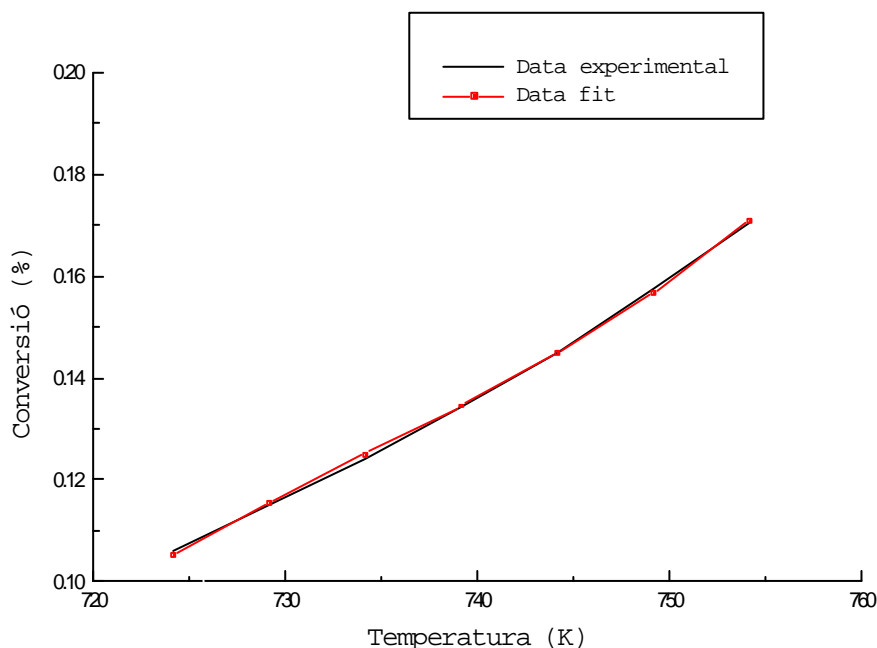
---

<b>Data: Ribesalbes-7</b>			
Model: USER			
Chi <sup>2</sup> = 4.5513E-7			
P1	5		
P2	537398421192.3633	<b>lnA = 27.01</b>	
P3	22423.26686	<b>Ea = 186.43 kJ/mol</b>	
P4	9.06336	<b>n= 9.06</b>	

---

En la **fig.17** s'observa que l'aproximació de la corba simulada amb l'experimental és molt més bona en l'interval 724.15-754.15 K.

**Fig.17.-** Corbes experimental i l'obtinguda després del *fitting* per Ribesalbes-7 amb els paràmetres: E=186.43 kJ/mol, LnA=27.01 i n=9.06 a 5°C/min.



Suposant els paràmetres  $\ln A = 27.01$ ,  $E = 186.43$  kJ/mol i  $n = 9.06$  constants amb la velocitat, es poden simular les corbes a les velocitats de 5, 15 i 25 °C/min. L'estructura del programa és la següent:

**Programa 9.-** Estructura del programa SIMNON per simular la corba de Ribesalbes-7 a 5°C/min considerant  $E=186.43$  kJ/mol,  $\ln A=27.01$  i  $n=9.06$ .

**continuous system rib7nlsf**

```
state x
der dx
time te
dx=(1/b)*g*g1*A*exp(-m/te)
g=sqr((1-x)*(1-x)*(1-x)*(1-x))
g1=(1-x)
b:5
x:0.10595

a:537398421192.3633
m:22423.26686

end
```

A partir de les corbes simulades es poden obtenir les dades de la conversió, derivada i temperatura màximes de la **taula 7**.

**Taula 7.** Valors de temperatura, conversió i derivada màximes de les corbes simulades a 5, 15 i 25 °C/min per Ribesalbes-7. Valors dels paràmetres cinètics obtinguts a partir de l'eq. (30).

? (°C/min)	T <sub>max</sub> (K)	C <sub>max</sub>	[dC/dT] <sub>max</sub>	Mètode Friedman (eq.30) E <sub>a</sub> = 190.39-182.45 kJ/mol
5	785.58	0.25620	0.0030076	LnA = 26.43-27.58
15	813.91	0.25365	0.0027917	N = 5-13
25	827.39	0.25006	0.0027399	R <sup>2</sup> = 1

S'observa que hi ha un rang de variació comprès entre ordres de reacció  $n = 5$  i  $n= 13$  on la linealitat és màxima. Si es comparen aquests resultats amb els obtinguts pel mètode de Friedman amb les dades experimentals, s'observa que tots els paràmetres cinètics varien de forma considerable. Aquest fet pot indicar que l'efecte compensació és més acusat en la pissarra de Ribesalbes.

**Taula 8.** Valors de temperatura, conversió i derivada de la conversió a les conversions de 17.9% i 15% de les corbes simulades a 5, 15 i 25 °C/min per Ribesalbes-7

γ (°C/min)	T <sub>17.9%</sub>	T <sub>15%</sub>	[dc/dT] <sub>17.9</sub>	[dc/dT] <sub>15</sub>	Ea mètode diferencial eq.23	
	(K)					
5	752.952	742.95	767.08	0.002896	0.00277	<b>Ea<sub>17.9%</sub> = 345.32 kJ/mol</b> <b>Ea<sub>15%</sub> = 353.29 kJ/mol</b>
15	757.15			0.002809	0.002804	
25	775.402	764.78		0.002831	0.002810	

### RIBESALBES-3

Per a Ribesalbes-3 la temperatura on la pèrdua de pes és màxima associada al sofre orgànic és 758.74 K. S’ha considerat l’interval 695.15-764.15 K i com es pot observar en la **fig.19** la conversió encara és menys lineal que en el cas de Ribesalbes-7. Aquests canvis bruscos poden ser deguts a la complexitat de la descomposició i/o a efectes experimentals aleatoris.

Els paràmetres obtinguts després de fer el *fitting* són els següents:

---

<b>Data: Ribesalbes-3</b>		
Model: USER		
Chi <sup>2</sup> = 1.8607E-5		
P1	5	****
P2	1.8286E14	<b>lnA = 32.83</b>
P3	25441.35678	<b>Ea = 211.52 kJ/mol</b>
P4	14.4987	<b>n = 14.49</b>

---

Mantenint els paràmetres P3 i P4 constants i variant el factor preexponencial (P2) s’aconsegueix disminuir lleugerament el valor Chi<sup>2</sup> de les successives iteracions a 1.5745E-5. Els nous paràmetres es presenten a continuació i la respectiva corba es presenta en la **fig.19**.

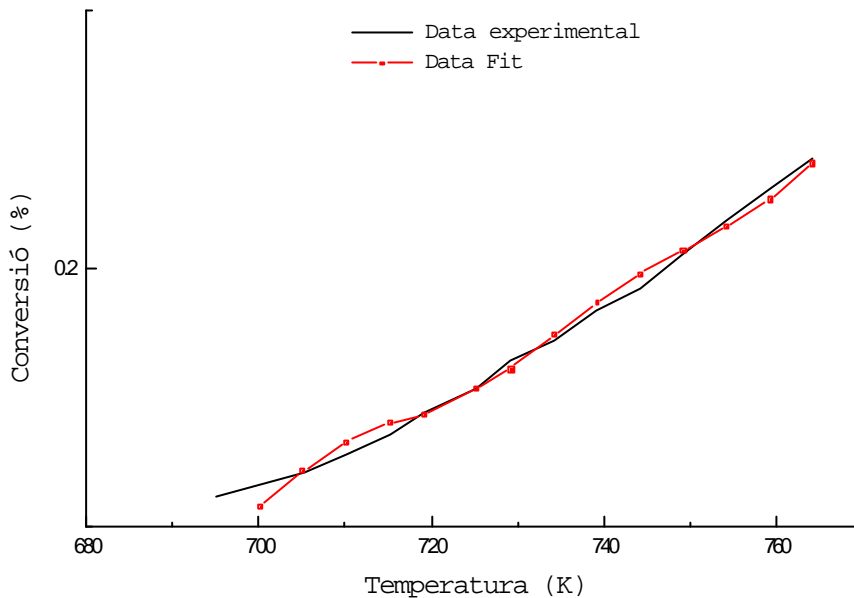
---

<b>Data: Ribesalbes-3</b>		
Model: USER		
Chi <sup>2</sup> = 1.5745E-5		
P1	5	****
P2	1.8256E14	<b>lnA = 32.83</b>
P3	25441.35678	
P4	14.49	****

---

Com s'observa en la **fig.19** hi ha intervals en què la corba *fitting* no s'aproxima massa a la corba experimental.

**Fig.19.-** Corbes experimental i la obtinguda després del *fitting* per Ribesalbes-3 amb els paràmetres:  $E=211.52$  kJ/mol,  $\text{Ln}A=32.83$  i  $n=14.49$  a  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ .



Per tal de millorar aquesta aproximació i tenint en compte que el factor preexponencial és molt més sensible al gradient tèrmic (Antal *et al.*, 1999) s'han simulat diferents corbes variant lleugerament el factor preexponencial i mantenint constants la resta de paràmetres cinètics (**fig.20**, **fig.21**). L'estructura del programa per simular la corba a  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  amb els paràmetres cinètics  $P3 = 25441.35$ ,  $P4 = 14.49$ ,  $P1=5$  fixes i  $P2$  variable és la següent:

**Programa 10.** Estructura del programa SIMNON per simular la corba de Ribesalbes-3 a  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  considerant  $E=211.52$  KJ/mol,  $\text{Ln}A=32.91$  i  $n=14.49$ .

---

```
continuous system rib3nlsf
```

```
state x
der dx
time te
dx=(1/b)*g*g1*g2*A*exp(-m/te)
g=sqr((1-x)*(1-x)*(1-x)*(1-x))
g1=sqr((1-x)*(1-x)*(1-x))
g2=sqr(1-x)
b:5
x:0.18373

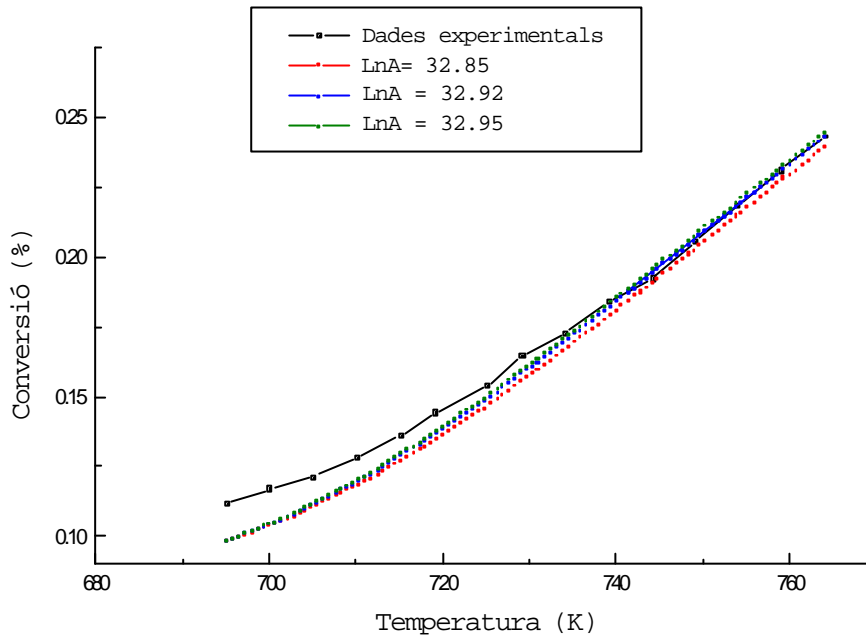
a:1.9814099E14
m:25441.35

end
```

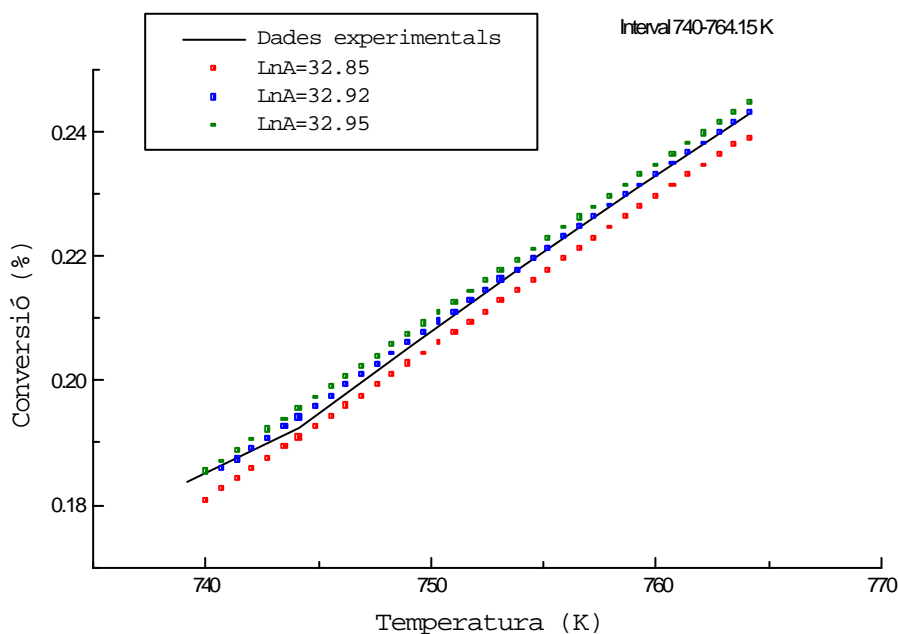
---

La corba amb  $\text{Ln}A = 32.92$  és la que s'aproxima més a l'experimental en l'interval 740 K-764.15 K (**fig.21**) que comprèn la  $T_{\text{max}}$ . Així doncs es consideren els paràmetres  $E = 211.52$  KJ/mol,  $\text{Ln}A = 32.92$  i  $n = 14.49$  com els més aproximats a la corba experimental en l'interval on la temperatura és màxima.

**Fig.19.-** Corba experimental i simulades amb els paràmetres fixes:  $E = 211.52$  KJ/mol i  $n = 14.49$  i variables  $\text{Ln}A=32$ ,  $\text{Ln}A=32.92$  i  $\text{Ln}A = 32.95$ .



**Fig.21.-** Corba experimental i simulades amb els paràmetres fixes:  $E = 211.52$  KJ/mol i  $n = 14.49$  i variables  $\text{Ln}A=32.85$ ,  $\text{Ln}A=32.92$  i  $\text{Ln}A = 32.95$  en l'interval 740-764.15 K.



**Taula 9.-** Valors de temperatura, conversió i derivada màximes de les corbes simulades a 5, 15 i 25 °C/min per Ribesalbes-3. Valors dels paràmetres cinètics obtinguts a partir de l'eq. (30).

γ (°C/min)	T(K)	C <sub>max</sub>	[dC/dT] <sub>max</sub>	Mètode Friedman (eq.30)
5	752.92	0.21678	0.0024233	<b>Ea = 232.75KJ/mol</b> <b>LnA = 37.16</b> <b>N = 18</b> <b>R<sup>2</sup> = 1</b>
15	786.55	0.24233	0.002149	
25	811.09	0.2704	0.00195	

Si es compara l'energia d'activació obtinguda a partir de les corbes simulades amb l'experimental s'observa una lleugera diferència. L'energia d'activació obtinguda a partir de les dades experimentals és  $E = 131.203 \text{ KJ/mol}$ ,  $\text{LnA} = 16.624$  i  $n = 1$ . Comparant aquests valors amb els de la **taula 9** s'observa que són lleugerament inferiors. Aquestes diferències es poden atribuir a un efecte compensació més acusat i/o a altres errors aleatoris en la mesura de la temperatura.

Si es simulen les corbes a les velocitats de 5, 15 i 25 °C/min i es busquen els valors de la conversió, derivada de la conversió i temperatures màximes s'obtenen els resultats de la **taula 10**.

**Taula 10.** Valors de temperatura, conversió i derivada de la conversió a les conversions de 18.55% de les corbes simulades a 5, 15 i 25 °C/min per Ribesalbes-3.

γ (°C/min)	T <sub>18.55%</sub> (K)	[dc/dT] <sub>18.55%</sub>	Ea mètode diferencial eq.23
5	739.66	0.002356	<b>Ea<sub>18.55%</sub> = 201.36 KJ/mol</b>
15	759.55	0.001919	
25	762.27	0.0012949	

L'energia d'activació obtinguda és inferior a la calculada pel mètode integral a conversió constant en l'interval 17.28-19.27%, pel qual l'energia és 327.74 KJ/mol. Així doncs una vegada més queda confirmat que en totes les mostres estudiades els resultats dels paràmetres cinètics obtinguts a partir de mètodes basats en vàries corbes resulten sobreestimats degut a l'efecte compensació.

### 9.3.- CONCLUSIONS

Aplicant el mètode dels mínims quadrats no lineals (NLS) s'han obtingut uns paràmetres cinètics que minimitzen els errors entre els valors calculats i els experimentals i que fan que les corbes simulades s'aproximin el màxim possible a les dades experimentals. Aquest mètode invalida els mètodes fins ara emprats en què es basaven en obtenir la millor linealitat d'una recta ja que els paràmetres no són tan aproximats.

D'altra banda, si calculem els paràmetres cinètics amb les dades obtingudes experimentalment mitjançant els mètodes de Kissinger i Friedman en la temperatura màxima de pèrdua de pes ( $T_{max}$ ) en resulta un ordre de reacció unitat. No obstant aquest ordre no es correspon a l'obtingut pel mètode diferencial basat en una corba i a l'obtingut aplicant el mètode de Friedman (en la  $T_{max}$ ) considerant corbes hipotètiques en les quals els paràmetres cinètics són invariables amb la velocitat d'escalfament, és a dir considerant nul l'efecte compensació o altres efectes que poden fer variar els paràmetres cinètics. Per tant dels resultats se'n dedueix que l'ordre de reacció corresponent a la  $T_{max}$  difereix de la unitat.

En totes les mostres s'observa que l'ordre difereix de la unitat. Molts autors suposen un ordre unitari per la descomposició de carbons (Kök, 1997; Kök *et al.*, 1997); suposar un ordre unitari en molts casos implica no ajustar-se a la realitat cinètica que hi té lloc. Si l'efecte compensació no és molt acusat potser només varii l'ordre de reacció com és el cas de Mequinensa i Cañizara. D'altra banda si l'efecte és més acusat hi intervenen altres efectes aleatoris, a més de variar l'ordre de reacció també varia l'energia d'activació i el factor preexponencial. Així doncs si només s'apliquessin els mètodes de Friedman i Kissinger s'obtindrien unes correlacions molt bones però uns resultats que a la vegada serien erronis.

Aquest estudi és d'especial importància ja que posa en dubte la hipòtesi fins ara considerada en molt estudis de "suposar una equació de primer ordre". A la vegada molts d'aquests estudis calculen els paràmetres cinètics en la  $T_{max}$  pels mètodes de Kissinger i Friedman, obtenint ordres de reacció unitaris, i afirmant que la descomposició que té lloc correspon a un primer ordre. Aquest raonament, almenys en les mostres estudiades, ens conduiria a resultats totalment erronis. Així doncs cal reconsiderar molts dels paràmetres cinètics obtinguts per aquest raonament en estudis previs.

