

10.- COMPARACIÓ DE CONSTANTS CINÈTIQUES

10.1.- INTRODUCCIÓ

En aquest capítol de l'estudi cinètic es calculen les constants cinètiques (k) dels carbons de Mequinensa i Cañizara i de les pissarres de Ribesalbes i es comparen els resultats. Les constants cinètiques no depenen de la fracció inicial; no obstant és possible que les constants cinètiques deduïdes tinguin diferents paràmetres cinètics depenent de la fracció inicial considerada. Recentment, Font *et al.*, (2000) han introduït un factor de correcció per tal de poder comparar les constants cinètiques degut al grau elevat d'interrelació entre l'energia d'activació i el factor preexponencial i a la considerable dependència entre l'ordre de reacció i factor preexponencial.

El mètode aplicat per Font *et al.*, (2000) considera la reacció amb l'expressió cinètica donada per:

$$\frac{d i_{i,n}}{dt} = k_i (1 - i_{i,n})^{n_i} \quad (47)$$

on $i_{i,n}$ és la conversió per una reacció i l'ordre de la qual és n_i .

Integrant l'equació anterior,

$$\int_0^{i_{i,n}} \frac{d i_{i,n}}{(1 - i_{i,n})^{n_i}} = \frac{1}{1 - n_i} \int_0^{i_{i,n}} (1 - i_{i,n})^{-n_i} dt = \int_0^t k_i dt \quad \text{Per } n_i \neq 1 \quad (48)$$

$$\int_0^{i_{i,n}} \frac{d i_{i,n}}{(1 - i_{i,n})^{n_i}} = \ln \frac{1}{1 - i_{i,n}} = \int_0^t k_i dt \quad \text{Per } n_i = 1 \quad (49)$$

Suposant que les dades han d'estar correlacionades amb un ordre de reacció m_i mitjançant l'equació:

$$\frac{d\alpha_{i,m}}{dt} = M \cdot k_i \cdot \alpha_{i,m}^{m_i} \quad (50)$$

on M és una constant que pot ser optimitzada. Integrant l'equació anterior s'obté:

$$\int_{\alpha_{i,n}}^{\alpha_{i,m}} \frac{d\alpha_{i,m}}{\alpha_{i,m}^{m_i}} = \frac{1}{1-m_i} \int_0^t M \cdot k_i dt = M \cdot k_i \cdot t \quad m_i \neq 1 \quad (51)$$

$$\int_{\alpha_{i,n}}^{\alpha_{i,m}} \frac{d\alpha_{i,m}}{\alpha_{i,m}^{m_i}} = \ln \frac{1}{1-\alpha_{i,m}} = \int_0^t M \cdot k_i dt = M \cdot k_i \cdot t \quad m_i=1 \quad (52)$$

Es consideren diferents valors de $\alpha_{i,n}$ entre 0,1 per un ordre de reacció n_i i es calculen els corresponents valors de $\alpha_{i,m}$ segons les equacions (48) i (49). Amb aquests valors s'optimitza el paràmetre M . El valor òptim de M s'obté minimitzant la suma dels quadrats corresponents a la diferència entre els valors $\alpha_{i,n}$ amb ordre de reacció n_i i els valors de $\alpha_{i,m}$ calculats per l'ordre de reacció m_i d'acord amb l'expressió:

$$O.F. = \sum_{i,n} (\alpha_{i,n} - \alpha_{i,m})^2 \quad (53)$$

On $O.F.$ és la funció objectiu a minimitzar. Per diferents valors de n i m van observar que quan $M^{1/(n-m)}$ s'obtenia un valor de **0.64** per tots els diferents ordres de reacció (Font *et al.*, 2000).

Així doncs el factor de comparació a la temperatura màxima calculada de la corba DTG és:

$$\text{factor de comparació} = k_{i0} \exp \left(\frac{E}{RT_{max}} \right) \cdot 0.64^{n_i} \quad (54)$$

De manera que calculant el producte $k \cdot 0.64^{\text{ordre reacció}}$ per totes les constants a diferents velocitats haurien de ser similars. D'altra banda aquestes constants deduïdes en diferents fraccions haurien d'ésser les mateixes si corresponen a la mateixa fracció o material homogeni.

Aquest mètode es va aplicar en la descomposició de la cel.lulosa i pasta de paper donant bons resultats. A continuació s'aplica als carbons de Mequinensa i Cañizara i les pissarres de Ribesalbes-7 i Ribesalbes-3.

Recentment, Font *et al.*, 2000 consideren la fracció de volàtils (v_a) corresponent a la fracció majoritària que es descomposa en l'interval d'estudi per calcular les constants cinètiques i el factor preexponencial. Si es correlacionen les dades sense considerar la fracció de volàtils, el resultat de la correlació pot variar i per tant es poden obtenir valors diferents del factor preexponencial, de manera que es compleix:

$$k \cdot (v_f - v_a)^n \text{ quan es considera } v_a = k \cdot (v_f)^n \text{ quan NO es considera } v_a \quad (55)$$

on

k és la constant cinètica

n l'ordre de reacció

v_f fracció de volàtils a temps infinit

v_a fracció de volàtils en l'interval d'estudi

10.2.- PART EXPERIMENTAL

Per tal de calcular els valors de les constants cinètiques k_i a les diferents velocitats, prèviament s'ha de calcular els valors dels paràmetres cinètics (ordre de reacció, factor pre-exponencial i energia d'activació). Aquests paràmetres s'han calculat segons el mètode iteratiu dels mínims quadrats descrit en l'apartat 9.1. En l'apartat 9.2. els paràmetres cinètics s'han calculat a 5°C/min; en aquest cas els paràmetres cinètics també s'han calculat a les velocitats de 15 °C/min i 25 °C/min, aplicant el mètode iteratiu a partir de les corbes experimentals obtingudes a aquestes velocitats. Els paràmetres cinètics obtinguts es presenten en les **taules 11, 12, 13 i 14**. Aquests paràmetres s'han calculat tenint en compte la fracció de volàtils (eq. 55) i el factor de comparació (eq.54). La temperatura màxima considerada és la temperatura promig de les temperatures màximes a les velocitats de 5, 15 i 25 °C/min.

10.3.- RESULTATS OBTINGUTS I CONCLUSIONS

Per tal de poder comparar les constants mesurades a les diferents velocitats s'han calculat les desviacions estàndard de les constants cinètiques k considerant i sense considerar el factor de correcció.

Es pot observar en les **taules 11,12,13 i 14** que les desviacions estàndard són molt més petites quan s'aplica el factor de comparació (considerant la fracció de volàtils) indicant que les constants tenen valors més iguals. Les constants cinètiques (k) més desiguals obtingudes a les tres velocitats abans d'aplicar el factor de correcció corresponen a les pissarres de Ribesalbes-7 i Ribesalbes-3. Aquesta desigualtat indica que els paràmetres cinètics varien molt amb la velocitat d'escalfament degut a la interrelació existent entre els paràmetres cinètics i/o a l'efecte compensació i/o a altres efectes sistemàtics en la mesura de la temperatura. Una vegada aplicat el factor de correcció s'observa que les constants de Ribesalbes tenen valors semblants indicant la composició similar d'aquestes pissarres.

Les constants (k) entre les velocitats de 5 i 15 °C/min són més properes que les obtingudes entre 15 i 25 °C/min per Mequinensa i Cañizara.

Comparant les constants de velocitat, s'observa que s'han obtingut unes constants pels carbons de Mequinensa i Cañizara lleugerament superiors a les obtingudes per Ribesalbes indicant una resistència més gran a la descomposició pels carbons. Això és lògic ja que la major part de la descomposició dels carbons és atribuïda a sulfurs alifàtics, en canvi en les pissarres la descomposició estudiada està atribuïda a di-polisulfurs que com s'ha esmentat tenen una estabilitat tèrmica més baixa.

Taula 11.- Comparació dels valors cinètics per la descomposició del carbó de Mequinensa a $T_{\max} = 734.41$ K en atmosfera de nitrogen: A (factor preexponencial), Ea (energia d'activació aparent), n (ordre de reacció), k (constant cinètica).

Velocitat d'escalfament (°C/min)	5	15	25	Desviació Estàndard
A (min^{-1})	4.640 E+11	1.060 E+10	3.854 E+24	
Ea (J/mol)	1.650 E+05	1.430 E+05	3.322 E+05	
N	5.210 E+00	4.000 E+00	8.150 E+00	
$k = A \cdot e^{-Ea/RT_{\max}}$	0.85	0.71	9.08	3.69
v_a	3.664 E-01	4.736 E-01	4.540 E-01	
$k \cdot (v_f - v_a)^n$	7.941 E-02	5.489 E-02	6.633 E-02	
A_x (min^{-1})	4.306 E+10	8.140 E+08	2.813 E+22	
$A_x \cdot \exp(-E/RT_{\max}) \cdot 0.64^n$	7.764 E-03	9.208 E-03	1.746 E-03	0.00299

Taula 12.- Comparació dels valors cinètics per la descomposició del carbó de Cañizara a $T_{\max} = 764.1$ K en atmosfera de nitrogen: A (factor preexponencial), E_a (energia d'activació aparent), n (ordre de reacció), k (constant cinètica).

Velocitat d'escalfament (°C/min)	5	15	25	Desviació Estàndard
A (min^{-1})	1.306E+14	5.166E+16	1.202E+21	
E_a (J/mol)	2.004E+05	2.339E+05	2.912E+05	
n	6.540E+00	7.160E+00	8.870E+00	
$k = A \cdot e^{-E_a/RT_{\max}}$	2.61	5.30	14.96	4.89
v_a	2.418E-01	3.444E-01	3.119E-01	
$k \cdot (v_f - v_a)^n$	1.904E-02	3.866E-02	1.092E-01	
A_x (min^{-1})	9.528E+11	3.771E+14	8.774E+18	
$A_x \cdot \exp(-E/RT_{\max}) \cdot 0.64^n$	1.028E-03	1.583E-03	2.085E-03	0.0003580

Taula 13.- Comparació dels valors cinètics per la descomposició de la pissarra de Ribesalbes-3 a $T_{\max} = 789.34$ K en atmosfera de nitrogen: A (factor preexponencial), E_a (energia d'activació aparent), n (ordre de reacció), k (constant cinètica).

Velocitat d'escalfament (°C/min)	5	15	25	Desviació Estàndard
A (min^{-1})	1.981E+14	7.557E+64	2.722E+148	
E_a (J/mol)	2.115E+05	8.864E+05	1.874E+06	
n	1.449E+01	6.055E+01	2.368E+02	
$k = A \cdot e^{-E_a/RT_{\max}}$	1.99	1649962.60	2.666E+24	1.18E+24
v_a	1.313E-01	4.557E-02	1.088E-01	
$k \cdot (v_f - v_a)^n$	1.453E-02	1.204E+04	1.946E+22	
A_x (min^{-1})	1.446E+12	5.515E+62	1.987E+146	
$A_x \cdot \exp(-E/RT_{\max}) \cdot 0.64^n$	2.259E-05	2.213E-08	2.514E-24	1.00354E-05

Taula 14.- Comparació dels valors cinètics per la descomposició de la pissarra de Ribesalbes-7 a $T_{\max} = 782.83$ K en atmosfera de nitrogen: A (factor preexponencial), E_a (energia d'activació aparent), n (ordre de reacció), k (constant cinètica).

Velocitat d'escalfament (°C/min)	5	15	25	Desviació Estàndard
A (min^{-1})	5.374 E+11	1.217 E+53	3.715 E+62	
E_a (J/mol)	1.864 E+05	7.349 E+05	8.739 E+05	
n	9.060 E+00	6.581 E+01	7.568 E+01	
$k = A \cdot e^{-E_a/RT_{\max}}$	0.195	11136.53	18176.33	6513.88
v_a	1.109 E-01	5.568 E-02	9.671 E-02	
$k \cdot (v_f - v_a)^n$	1.425 E-03	8.128 E+01	1.327 E+02	
A_x (min^{-1})	3.922 E+09	8.881 E+50	2.711 E+60	
$A_x \cdot \exp(-E/RT_{\max}) \cdot 0.64^n$	2 498 E-05	1.428 E-11	2.847 E-13	1.11 E-05

En conclusió, degut a la interrelació existent entre els paràmetres cinètics i a la variació d'aquests amb la velocitat d'escalfament es poden correlacionar de manera satisfactòria diversos grups de valors mitjançant un factor de correcció i tenint en compte la fracció de volàtils que es descomposa en l'interval d'estudi. Així doncs aquests resultats confirmen que el procediment proposat per Font *et al.* (2000) és vàlid també per aquests carbons i pissarres bituminoses.