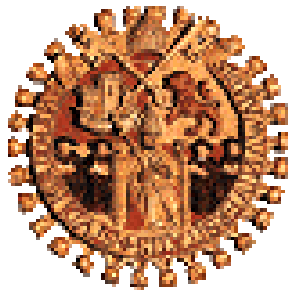


Universidad de Salamanca.

**Departamento de Ingeniería Química
y
Textil.**

Facultad de Ciencias Químicas



**EXTRACCIÓN DE KEROGENO DE
PIZARRAS BITUMINOSAS CON
FLUIDOS SUPERCRÍTICOS.**

Alberto Martínez Bécares.

Salamanca, 2007.

Universidad de Salamanca.

**Departamento de Ingeniería Química
Y
Textil.**

Facultad de Ciencias Químicas

**EXTRACCIÓN DE KEROGENO DE
PIZARRAS BITUMINOSAS CON
FLUIDOS SUPERCRÍTICOS.**

Memoria elaborada por:

**Alberto Martínez Bécares
para optar al Grado de Doctor**

“Eigentlich weiß man nur, wenn man wenig weiß; mit dem Wissen wächst der Zweifel.”—Goethe.

RESUMEN.

Las pizarras bituminosas son una fuente de producción de crudo de petróleo. Este crudo procede de la materia orgánica ocluida en su interior y que se denomina kerogeno. Éste se puede extraer por medio de un proceso térmico como la pirólisis.

La estructura del kerogeno rompe a altas temperaturas y entre 350°C y 500°C se descompone de forma masiva generando una gran cantidad de productos de extracción. Sin embargo, a temperaturas superiores a 400°C aparecen reacciones de recombinación de la materia orgánica que generan coque, lo cual no resulta deseable, puesto que disminuye el rendimiento de materia orgánica recuperable.

Los fluidos supercríticos pueden disolver la materia orgánica y facilitar su recuperación. La selección de los disolventes adecuados para la extracción dependerá de su temperatura crítica, de este modo disolventes cuyas temperaturas crítica estén comprendidas en el intervalo entre 250 °C y 400 °C resultará adecuada. Por otro lado, el uso de disolventes que puedan transferir hidrógeno a la estructura incrementa el rendimiento de extracción. Por ello, el uso combinado de mezclas que contengan disolventes capaces de donar hidrógeno y de disolventes con una gran capacidad para solubilizar la materia orgánica se presenta como una solución para incrementar el rendimiento sin incrementar la temperatura.

Hasta la fecha los procesos de extracción de las pizarras bituminosas basados en el uso de disolventes en condiciones supercríticas a temperaturas inferiores a 400°C se ha desarrollado poco. Sin embargo, gran parte de los conocimientos desarrollados para la extracción supercrítica del carbón pueden aplicarse al desarrollo de una tecnología similar para las pizarras bituminosas. La gran ventaja de las pizarras bituminosas sobre el carbón es su menor contenido en oxígeno y otros heteroátomos.

En el presente trabajo se han analizado algunas propiedades físicas del mineral que tienen importancia en el proceso de extracción en lecho fijo de las

pizarras. Para estudiar problemas de transferencia de materia se dividieron las partículas en tres fracciones: 1.41-2.00, 5.00-6.30 y 10.00-12.30 mm.

La caracterización de las partículas mostró que la fracción de huecos en el lecho de partículas está comprendida entre 0.50 y 0.55. Mientras que el factor de forma varía entre 0.58 y 0.48. Por otro lado, un estudio de la forma de las partículas indicó que la fracción 1.41-2.00 mm se pueden representar como partículas esféricas, mientras que las partículas de las fracciones 5.00-6.30 y 10.00-12.30 presentan una geometría que se asemeja a la de un paralelepípedo. En este último caso, una de las dimensiones es mucho más pequeña que las otras dos.

El contenido en volátiles hasta 107°C presentó un valor próximo a 1.5 % en peso para todos los casos, sin existir un efecto significativo del tamaño de partícula.

La densidad de las partículas disminuye al aumentar el tamaño de partícula. Este hecho se ha confirmado al analizar el contenido de materia orgánica del mineral, obteniéndose contenidos en materia orgánica comprendidos entre 20 y 27% en peso.

Las partículas de pizarra fueron sometidas a una pirólisis en la que se observó que la máxima velocidad de descomposición de la materia orgánica se produce a temperaturas próximas a 415 °C. Este dato fue de gran importancia para poder planificar la experimentación con fluidos supercríticos.

El efecto del tamaño de partícula, la altura de lecho y el flujo de tolueno en la extracción del kerogeno no son las únicas variables que pueden explicar la variabilidad en los datos experimentales y de la cinética de extracción.

El análisis estadístico multivariable ha demostrado ser una buena herramienta para entender las interacciones entre las variables en el proceso de extracción.

El rendimiento de la extracción bajo condiciones idénticas de presión y temperatura en el lecho se ve sometido a una variabilidad que puede alcanzar hasta un 30% de diferencia en valor absoluto entre los experimentos. Esta dispersión en los datos está motivada por diferentes fenómenos. Por un lado el diferente contenido de materia orgánica presente en el mineral, el cual depende del tamaño de partícula. Por otro lado, la diferente altura de lecho, la fracción de huecos y el tiempo de residencia en el lecho explican estas diferencias.

Los resultados de este estudio permiten establecer criterios para la experimentación con pizarras bituminosas en lechos fijos. Por un lado, se pone de relieve el efecto de la heterogeneidad del mineral, la cual puede afectar de forma notable al rendimiento de la extracción. Y por otro lado, se muestra la dificultad para conseguir una operación uniforme en cuanto a temperatura y presión en el lecho fijo.

Las pizarras bituminosas se han sometido a diferentes condiciones de presión, temperatura y caudal a fin de determinar el efecto de estas variables sobre el rendimiento de la extracción. Un análisis estadístico de los resultados experimentales mostró que la temperatura es la variable que controla el proceso de extracción a temperaturas inferiores a la de comienzo de la pirólisis (415°C). Se observó que el efecto de la temperatura sobre la extracción aumenta al aproximarse a la temperatura de pirólisis del mineral.

La presión y el flujo tuvieron un efecto despreciable sobre el rendimiento de la extracción. Esto indica que en el intervalo de presiones estudiado (P_r 0.85 – 2.10) no se ha observado un efecto significativo de la presión sobre el rendimiento.

Por otro lado, se observó que las distribuciones de la absorbancia con relación a la masa extraída del mineral dependen de la presión. Este hecho indica la existencia de un cambio de composición de los productos de extracción con la presión: productos más ligeros a bajas presiones y productos más pesados a altas presiones.

Un método basado en la absorbancia medida de las soluciones como método para seguir la dinámica de las cinéticas tiene que ser considerado con cautela. Como se ha observado, los datos indican que la absorbancia depende de las condiciones de operación y por tanto se va a ver influida por la composición de la materia orgánica extraída.

La solubilidad en el disolvente no es un factor que controle la extracción en el intervalo de trabajo.

El análisis de la adsorción con N_2 de las pizarras bituminosas permite entender mejor el proceso de extracción supercrítica. Las pizarra bituminosas presentan una superficie específica de 13 m^2/g , este valor se incrementa linealmente con el rendimiento de extracción hasta alcanzar 40 m^2 /g para un

rendimiento del 36% en la recuperación de la materia orgánica. Al mismo tiempo, se observó que el incremento de la temperatura produce un aumento significativo de la superficie específica. Las isotermas de adsorción para las pizarras son del Tipo IV con una histéresis para el proceso de desorción del tipo H3 de acuerdo con las especificaciones de la IUPAC. Estas características definen un sólido con una estructura laminar y un tamaño medio de poro de 20 nm. Las imágenes obtenidas con el microscopio electrónico de barrido confirman la estructura laminar que presentan las pizarras bituminosas.

El análisis de las gráficas t indica que para las partículas sin extraer y sometidas a temperaturas de 365°C existen mesoporos. Sin embargo, para el proceso llevado a 398°C aparecen microporos y mesoporos mezclados en la estructura del mineral. En estas condiciones, el volumen de microporos representa el 11% del total de los poros.

El análisis de los productos de extracción muestra que el tipo de compuestos que aparecen a lo largo de la extracción supercrítica no difiere demasiado en cuanto al tipo. Existe una fracción importante de hidrocarburos parafínicos lineales $C_{10} - C_{17}$. La composición del bitumen extraído con un equipo Soxhlet presente compuestos similares a los obtenidos por medio de la extracción supercrítica.

El análisis elemental del bitumen muestra la existencia de una relación $H/C = 1.14$, la cual es relativamente baja en comparación con la que se obtiene en los procesos de pirólisis. Por otro lado, los contenidos en azufre y oxígeno son bajos comparados con los obtenidos en los procesos de pirólisis.

El proceso de extracción supercrítica de las pizarras bituminosas genera un residuo carbonoso en el mineral que puede aprovecharse por combustión.

La caracterización de las pizarras bituminosas por medio de la combustión y la técnica de los componentes principales permite clasificarlas en dos grupos de acuerdo con la temperatura. Por un lado aquellas partículas que se han tratado a alta temperatura (375°C) y aquellas tratadas a baja temperatura (325°C). Por su parte, la presión de extracción no produjo un efecto significativo en las pizarras.

La reactividad de las pizarras, medida ésta con la temperatura de ignición, disminuye al aumentar el rendimiento de extracción. Los valores se encuentran comprendidos entre 200 °C y 230°C.

La combustión de las pizarras genera tres máximos en la velocidad de combustión. Estos máximos se corresponden con tres posibles etapas en el proceso de combustión: la combustión de los volátiles (220°C - 270°C), la combustión del residuo carbonoso (320 - 380°C) y un proceso final de combustión de un material orgánico más inerte (400 - 430°C).

El ajuste de los datos de combustión a un modelo de combustión generalizado de orden n proporciona energías de activación aproximadamente constantes y con un valor de 68 kJ/mol. Los órdenes de reacción están comprendidos entre 1.8 y 2.4. Estos valores disminuyen al aumentar el rendimiento obtenido para la extracción de las pizarras bituminosas.

De forma paralela se ha considerado una reacción de primer orden y se ha calculado la distribución de energías de activación. Se ha considerado una distribución normal para la distribución de energías de activación. Los valores medios de las energías de activación permanecen constantes con un valor aproximado de 26 kJ/mol, pero los valores de las varianzas disminuyen al aumentar el rendimiento del proceso de extracción.

Finalmente, las cinéticas reales a la salida del extractor se ha obtenido utilizando la técnica matemática de la desconvolución. Partiendo de las cinéticas medidas en el espectrofotómetro y caracterizando la dispersión por medio de técnicas impulso-respuesta se calcularon las cinéticas de extracción. Para los cálculos se utilizó la transformada de Fourier, que demostró ser una técnica muy útil para realizar este tipo de cálculos.

Agradecimientos.

Quisiera expresar mi más profundo agradecimiento al Profesor Dr. D. Miguel Ángel Galán Serrano por su dirección, confianza y paciencia durante el desarrollo del trabajo experimental y especialmente durante la redacción de esta memoria.

También quisiera expresar mi agradecimiento al Ministerio de Educación y Ciencia por la Beca del Programa de Formación del Profesorado Universitario (AP 2000-4175) de la que disfruté y sin la cual no hubiera sido posible este trabajo.

Así mismo quisiera agradecer a todos mis compañeros de Laboratorio, personal del Departamento y resto de Profesores el apoyo y el tiempo que compartí con ellos. Especial recuerdo le dedico a Luis Martín de Juan con el que compartí muchas y muy constructivas discusiones.

Un agradecimiento inmenso para mis padres por su incesante apoyo.

Finalmente deseo expresar mi agradecimiento a Liliana por su infinita paciencia y a mi pequeña Maite por las horas que les he robado durante la realización de este trabajo.

INDICE DE CONTENIDOS.

<u>PÁGINA DEL TÍTULO.</u>	1
<u>RESUMEN.</u>	3
<u>AGRADECIMIENTOS.</u>	8
<u>ÍNDICE DE CONTENIDOS.</u>	10
<u>ÍNDICE DE TÍTULOS</u>	11
<u>ÍNDICE DE TABLAS</u>	17
<u>ÍNDICE DE FIGURAS</u>	24
<u>OBJETIVOS.</u>	37

ÍNDICE DE TÍTULOS.

Capítulo 1.

<u>1. Las pizarras bituminosas: origen, extracción y aprovechamiento.</u>	1-1
1.1 Introducción.	1-2
1.2 Materia orgánica en las pizarras: kerogeno.	1-4
1.3 Materia inorgánica en las pizarras bituminosas.	1-13
1.4 Métodos de recuperación de la materia orgánica de las pizarras.	1-13
1.4.1 Pirólisis de las pizarras bituminosas.	
1.4.2 Extracción con disolventes en condiciones supercríticas.	
1.4.2.1 Extracción supercrítica de las pizarras bituminosas.	
1.4.2.2 Extracción supercrítica del carbón.	
1.4.2.3 Extracción supercrítica de los productos.	
1.5 Mecanismos de reacción del kerogeno.	1-22
1.6 Solubilidad y equilibrio de fases de los productos de extracción.	1-23
1.7 Procesos actuales de extracción de las pizarras bituminosas.	1-31
1.8. Conclusiones.	1-40
1.9. Bibliografía.	1-41

Capítulo 2.

<u>2. Caracterización del mineral y del lecho fijo.</u>	2-1
Símbolos utilizados	2-2
2.1 Introducción.	2-4
2.2 Tamizado del mineral.	2-4
2.3 Densidad.	2-5
2.4 Densidad aparente y fracción de huecos.	2-11
2.5 Factor de forma.	2-15
2.6 Humedad y gases ocluidos.	2-21
2.7 Pirolisis y combustión del mineral.	2-23
2.8 Contenido en materia orgánica.	2-29
2.9 Conclusiones.	2-34
2.10 Bibliografía.	2-35

Capítulo 3.

<u>3. Efecto del diámetro de partícula, la altura de lecho y el flujo másico en la extracción.</u>	3-1
Símbolos utilizados	3-2
3.1. Introducción.	3-4
3.2. Materiales y métodos.	3-7
<u>3.2.1. Descripción de la instalación.</u>	
<u>3.2.2. Variables experimentales.</u>	
<u>3.2.1.1 Variables controlables.</u>	
<u>3.2.1.2 Variables no controlables.</u>	
<u>3.2.1.3 Variables respuesta.</u>	
3.3 Resultados experimentales y discusión.	3-20

3.3.1. Selección de las variables que mejor explican la variabilidad de los datos.

3.3.2. Análisis de las características de transporte en el lecho fijo.

3.4. Conclusiones.	3-92
3.5. Bibliografía.	3-94
Apéndice 3.1. Código de los programas escritos en <i>Mathematica</i>.	3-97

Capítulo 4.

<u>4. Efecto de la presión, temperatura y caudal en la cinética de extracción.</u>	4-1
Simbología utilizada	4-2
4.1 Introducción.	4-3
4.2 Materiales y métodos.	4-5
4.3 Resultados experimentales y discusión.	4-7
4.4 Conclusiones.	4-26
4.5 Bibliografía.	4-27

Capítulo 5.

<u>5. Cambios en la estructura de los poros de las pizarras durante la extracción supercrítica.</u>	5-1
Simbología utilizada	5-2
5.1 Introducción.	5-4
5.2 Materiales y métodos.	5-7

5.3. Resultados y discusión.	5-12
5.4. Conclusiones.	5-33
5.5. Bibliografía.	5-34

Capítulo 6.

<u>6. Análisis de los productos de extracción.</u>	6-1
6.1. Introducción.	6-2
6.2. Materiales y métodos.	6-2
6.3. Resultados experimentales.	6-3
6.4. Conclusiones.	6-13
6.5. Bibliografía.	6-13

Capítulo 7.

<u>7. Combustión de las pizarras bituminosas después de la extracción supercrítica.</u>	7-1
Simbología utilizada	7-2
7.1 Introducción.	7-3
7.2. Metodología.	7-6
7.3. Resultados experimentales y discusión.	7-7
7.4. Conclusiones.	7-43
7.5. Bibliografía.	7-44

Capítulo 8.

<u>8. Efecto de la dispersión en la extracción.</u>	7-1
Simbología utilizada	8-2
8.1 Introducción.	8-3
8.2. Metodología.	8-12
8.3. Resultados experimentales y discusión.	8-15
8.4. Conclusiones.	8-30
8.5. Bibliografía.	8-30
Apéndice.	8-31

Conclusiones finales.**Apéndice 1.**

<u>A 1. Propiedades físicas.</u>	A1-1
A 1.1 Introducción.	A1-1
A 1.2 Densidad.	A1-2
A 1.3 Viscosidad.	A1-8
A 1.4 Conductividad térmica.	A1-18
A 1.5 Capacidad calorífica.	A1-23
A 1.6 Coeficiente de difusión.	A1-27
A 1.7 Programas en Mathematica para el cálculo de las propiedades termodinámicas.	A1-30
A 1.8 Bibliografía.	A1-35

Apéndice 2.

<u>A 2. Estudio de la operabilidad de la planta con la instalación de una válvula de control automática.</u>	A2-1
	A2-2
A 2.1 Introducción.	
A 2.2. Metodología.	A2-3
A 2.3. Resultados experimentales y discusión.	A2-5
A 2.4. Conclusiones.	A2-16
A 2.5 Bibliografía.	A2-16

Apéndice 3.

<u>A3. Aplicación de los fluidos supercríticos en el recubrimiento de partículas con proteínas.</u>	A3-1
--	------

ÍNDICE DE TABLAS.

Capítulo 1.

Tabla 1.1. Análisis químico y rendimiento de la pirólisis de las pizarras del yacimiento de Puertollano.	1-11
Tabla 1.2. Termogravimetría con N ₂ (150cm ³ /min) 25°C a 600°C a 4°C/min y manteniendo la temperatura final durante 1 hora.	1-12
Tabla.1.3 Principales avances en la tecnología de extracción de las pizarras bituminosas.	1-36
Tabla 1.4. Gases comercializados tecnología KENTORT II [93].	1-38
Tabla 1.5. Fracción de compuestos líquidos KENTORT II [93].	1-38

Capítulo 2.

Tabla 2.1. Tamices utilizados en separación de la pizarra (ISO-3310-1).	2-5
Tabla 2.2. Densidad de las pizarras bituminosas a 20 °C.	2-7
Tabla 2.3. Análisis de la variancia para los valores de la densidad.	2-7
Tabla 2.4. Contraste de hipótesis para las medias obtenidas de cada picnómetro.	2-4
Tabla 2.5. Fracción de huecos de las partículas de pizarra.	2-12
Tabla 2.6. Fracción de huecos: valor medio y varianza.	2-13
Tabla 2.7. Análisis de la varianzas para la fracción de huecos.	2-13
Tabla 2.8. Contraste de hipótesis de las medias de las fracciones de huecos.	2-14
Tabla 2.9. Correlación entre el factor de forma y el diámetro de partícula.	2-18
Tabla 2.10. Valores representativos de las fracciones de partículas.	2-20
Tabla 2.11. Volátiles liberados.	2-22
Tabla 2.12. Experimentos realizados con termogravimetría.	2-24
Tabla 2.13. Análisis Rock-Eval de las pizarras de Puertollano [12].	2-28
Tabla 2.14. Contenido en cenizas para las tres fracciones de partículas.	2-31

Capítulo 3.

Tabla 3.1. Plan experimental.	3-20
Tabla 3.2. Resultados experimentales.	3-21
Tabla 3.3. Resultados experimentales.	3-22
Tabla 3.4. Resultados experimentales.	3-23
Tabla 3.5. Variables emparejadas para la constante de tiempo.	3-26
Tabla 3.6. Contraste de hipótesis para la diferencia de las constantes de tiempo entre el proceso con gas y sin gas.	3-27
Tabla 3.7. Variables respuesta para el mineral: R y O_l .	3-28
Tabla 3.8. Contraste de hipótesis para la diferencia entre el proceso con gas y sin gas.	3-28
Tabla 3.9. Variables respuesta para la dinámica: t_{med} , σ^2 , A y K.	3-29
Tabla 3.10. Contraste de hipótesis para los datos de las variables de la dinámica.	3-30
Tabla 3.11. Resultados para los experimentos variando caudal.	3-30
Tabla 3.12. Resultados experimentales.	3-31
Tabla 3.13. Resultados experimentales asociados a la dinámica.	3-31
Tabla 3.14. Coeficiente de correlación de Spearman. Análisis al mineral. (n = 29 ; * (p=0.05) ; ** (p=0.01)).	3-34
Tabla 3.15. Coeficiente de correlación de Pearson. Análisis del mineral. (n = 29 ; * (p=0.05) ; ** (p=0.01)).	3-35
Tabla 3.16. Coeficientes de correlación significativos.	3-36
Tabla 3.17. Coeficiente de correlación de Spearman . Dinámica <u>con gas</u> . (n = 10; * (p=0.05); ** (p=0.01)).	3-41
Tabla 3.18. Coeficiente de correlación de Spearman . Dinámica <u>sin</u>	3-42

gas.

($n = 14$; $r = 0.538^*$ ($p=0.05$) ; $r = 0.635^{**}$ ($p=0.01$)).

Tabla 3.19. Coeficiente de correlación de Pearson . Análisis a la 3-43
dinámica sin gas. ($n = 14$; $*$ ($p=0.05$); $**$ ($p=0.01$)).

Tabla 3.20. Coeficiente de correlación de Pearson . Análisis a la 3-44
dinámica con gas. ($n = 10$; $*$ ($p = 0.05$); $**$ ($p = 0.01$)).

Tabla 3.21. Coeficientes de correlación significativos en la dinámica. 3-45

Tabla 3.22. Valores del coeficiente de incremento de la varianza para la 3-65
matriz X.

Tabla 3.23. Guía para apreciar los valores de R^2 y Q^2 3-66

Tabla 3.24. Resultados parciales para la reducción de la 3-68
dimensionalidad del modelo de rendimiento.

Tabla 3.25. Coeficientes del modelo final de regresión para el 3-70
rendimiento de la extracción.

Tabla 3.26. Ajuste del modelo completo utilizando un análisis robusto 3-73
de los datos.

Tabla 3.27. Residuos (r) y pesos (w) asociados a cada uno de los 3-74
datos.

Tabla 3.28. Resultados parciales para la reducción de la 3-76
dimensionalidad del modelo de contenido de materia orgánica al final
de la extracción.

Tabla 3.29. Coeficientes para el modelo final de regresión para el 3-79
contenido de materia orgánica (Ol_i).

Tabla 3.30. Ajuste del modelo completo utilizando un análisis robusto 3-80
de los datos.

Tabla 3.31. Residuos y pesos asociados a cada uno de los datos 3-81
experimentales.

Tabla 3.32 Coeficientes del modelo de rendimiento como función del 3-81
contenido de materia orgánica inicial.

Tabla 3.33. Coeficientes del modelo de tiempo medio de las cinéticas 3-82
de extracción.

Tabla 3.34. Coeficientes del modelo de tiempo medio de las cinéticas 3-82

de extracción.

Tabla 3.35. Coeficientes asociados a la ecuación anterior para la absorbanza. 3-85

Capítulo 4.

Tabla 4.1. Disolventes para la extracción con Soxhlet de las pizarras bituminosas. 4-5

Tabla 4.2. Plan experimental. 4-6

Tabla 4.3. Resultados experimentales de la extracción a 200 minutos. 4-9

Tabla 4.4. Resultados parciales para la reducción de la dimensionalidad del modelo correspondiente a la masa extraída/integral de la absorbanza. 4-14

Tabla 4.5. Coeficientes asociados al modelo masa extraída/integral de la absorbanza. 4-16

Tabla 4.6. Resultados parciales para la reducción de la dimensionalidad del modelo de rendimiento. 4-20

Tabla 4.7. Intervalo de confianza para el modelo seleccionado. 4-22

Capítulo 5.

Tabla 5.1. Superficie específica y diámetro de poro de diferentes materiales. 5-6

Tabla 5.2. Partículas sometidas a diferente tratamiento térmico. 5-7

Tabla 5.3. Partículas con diferente contenido de materia orgánica inicial. 5-8

Tabla 5.4. Valores para el ajuste de la ecuación DR. 5-18

Tabla 5.5. Resultados para el ajuste del modelo FHH. 5-20

Tabla 5.6. Parámetros para el modelo ASP. 5-21

Tabla 5.7. Superficie específica, volumen de mesoporos y diámetro medio de los mesoporos para las partículas investigadas. 5-22

Capítulo 6.

Tabla 6.1. Clasificación de los hidrocarburos de acuerdo con su punto de ebullición. 6-10

Tabla 6.2. Composición elemental del bitumen de extracción con fluidos supercríticos. 6-10

Tabla 6.3. Comparación de la composición elemental de los kerogenos y los crudos de pizarra de extracción supercrítica de pizarras de diferentes orígenes. 6-12

Capítulo 7.

Tabla 7.1. Tratamiento de las pizarras bituminosas antes de la combustión. 7-6

Tabla 7.2. Temperaturas características de la cinética de combustión. 7-8

Tabla 7.3. Coeficientes asociados al modelo de reacción de orden n. 7-22

Tabla 7.4. Parámetros para el modelo de distribución de energía de activación normal, $n = 1$. 7-33

Tabla 7.5. Parámetros para el modelo de distribución de energía de activación normal, $n = 1$. 7-40

Capítulo 8.

Tabla 8.1. Experimentos realizados para determinar la distribución de tiempos de residencia bajo diferentes condiciones de operación. 8-14

Tabla 8.2. Coeficiente de extinción experimental. 8-15

Tabla 8.3. Tiempo de residencia y desviación para los experimentos de 8-16

la Tabla 8.1..

Tabla 8.4. Condiciones de extracción y densidades. 8-16

Apéndice 1.

Tabla A 1.1. Propiedades del tolueno [1]. A1-2

Tabla A 1.2. Constantes de la ecuación [A 1-3]. A1-7

Tabla A 1.3. Constantes para la ecuación [A 1-9]. A1-10

Tabla A 1.4. Coeficientes en el método de Chung para calcular E_i . A1-16

Tabla A 1-5. Coeficientes en el método de Chung para calcular E_i . A1-22

Tabla A 1-6. Estimación del coeficiente de difusión crítico con la ecuación de Sun-Chen. A 1-29

Apéndice 2.

Tabla A 2.3 . Diseño experimental 2^3 para el estudio de la operabilidad de la planta. A2-5

Tabla A 2.2 Resultados experimentales obtenidos. A2-8

Tabla A 2.3 Resultados experimentales obtenidos. A2-8

Tabla A 2.4. Coeficientes de la ecuación para el método robusto de Tukey $d = 7.5$. A2-12

Tabla A 2.5. Coeficientes de la ecuación para el método robusto de Hueber $d = 2$. A2-15

ÍNDICE DE FIGURAS.

Capítulo 1.

Figura 1.1. Características de diferentes combustibles fósiles y subproductos.	1-5
Figura 1.2. Modelo del kerogeno tipo I: al principio de la diagénesis (comienzo de la generación de gas) y al final de la catagénesis (comienzo de la última generación de gas).	1-7
Figura 1.3. Diagrama de van Krevelen.	1-8
Figura 1.4. Mapa geológico de la cuenca de Puertollano.	1-9
Figura 1.5. Distribución estratigráfica de los estratos A, B y C de pizarra bituminosa	1-10
Figura 1.6. Estructura molecular representativa de los residuos pesados del petróleo (pitch fraction).	1-22
Figura 1.7. Solubilidad (fracción molar) del naftaleno en diferentes fluidos supercríticos como una función de la densidad reducida.	1-27
Figura 1.8. Solubilidad (fracción molar) del naftaleno en CO ₂ para diferentes temperaturas como una función de la densidad reducida.	1-28
Figura 1.9. Solubilidad (fracción molar) del naftaleno en diferentes fluidos supercríticos como una función de la presión reducida.	1-28
Figura 1.10. Relación entre la fracción molar de naftaleno y la fracción molar de fenantreno en CO ₂ supercrítico y en CHF ₃ supercrítico.	1-29
Figura 1.11. Esquema de un horno de retorting del proceso ATP.	1-33
Figura 1.12. Producción de crudo de pizarras con la tecnología ICP.	1-34
Figura 1.13. Características de la tecnología ICP.	1-35
Figura 1.14. Procesado del crudo de pizarra.	1-37

Capítulo 2.

Figura 2.1. Instalación para la fluidización de las partículas.	2-5
Figura 2.2. Densidad de las partículas de pizarra.	2-9
Figura 2.3. Varianza de la densidad de las partículas.	2-10
Figura 2.4. Fracción de huecos como función del diámetro medio de partícula.	2-15
Figura 2.5. Factor de forma como una función del diámetro de	2-17

partícula.

Figura 2.6. Relación entre las dimensiones principales (x,y,z) para las partículas de la fracción 5.0-6.3 mm. 2-19

Figura 2.7. Relación entre las dimensiones principales (x,y,z) para las partículas de la fracción 10.0-12.3 mm. 2-19

Figura 2.8 Dimensiones medias para las partículas. 2-20

Figura 2.9. Contenido de volátiles a 107°C como una función del diámetro medio. 2-22

Figura 2.10. Varianza del contenido de volátiles como una función del tamaño de partícula. 2-23

Figura 2.11. Derivada de la fracción de masa perdida en la pirolisis hasta 1000°C. 2-24

Figura 2.12. Derivada de la fracción de masa perdida para la combustión y para la pirolisis hasta 800 °C. 2-25

Figura 2.13. Comparación de los experimentos para determinar la materia orgánica. * El límite depende de la temperatura. 2-27

Figura 2.14. Diagrama de Rock-Eval para las pizarras de Puertollano [12]. 2-29

Figura 2.15. Cinética de combustión en el horno. 2-30

Figura 2.16. Contenido en cenizas como una función del diámetro medio. 2-32

Figura 2.17. Varianza del contenido en cenizas como una función del diámetro medio de partícula. 2-32

Figura 2.18. Densidad de las partículas como una función del contenido de materia orgánica. 2-33

Capítulo 3.

Figura 3.1. Diagrama de flujo de la instalación.	3-7
Figura 3.2. Vasija del extractor.	3-9
Figura 3.3. Lecho fijo utilizado para la extracción: dimensiones y posición de las sondas de temperatura.	3-10
Figura 3.4. Cinéticas de extracción.	3-17
Figura 3.5. Relación entre las variables en la instalación.	3-19
Figura 3.6. Relación entre la desviación (σ^2) y el tiempo de extracción (t_{ext}).	3-46
Figura 3.7. Relación entre la curtosis (K) y la asimetría (A).	3-47
Figura 3.8. Relación entre el tiempo medio de las cinéticas de extracción (t_{med}) y la masa de sólido ($m_{sólido}$). Correlación negativa para las partículas con gas.	3-48
Figura 3.9. Relación entre la curtosis (K) y el contenido de materia orgánica inicial (O_i).	3-48
Figura 3.10. Relación entre el tiempo medio de las cinéticas de extracción (t_{med}) y la constante de tiempo de la dinámica de calentamiento (τ).	3-49
Figura 3.11. Relación entre el tiempo medio de la cinética de extracción y el diámetro de las partículas.	3-50
Figura 3.12. Relación entre la desviación (σ^2) y el tiempo medio de las cinéticas de extracción (t_{med}).	3-51
Figura 3.13. Relación entre el tiempo medio de las cinéticas de extracción (t_{med}) y el coeficiente de asimetría (A).	3-52
Figura 3.14. Relación entre el tiempo medio de las cinéticas de extracción (t_{med}) y el coeficiente de curtosis (K).	3-53
Figura 3.15. Relación entre la desviación (σ^2) y el coeficiente de asimetría (A).	3-54
Figura 3.16. Dependencia del coeficiente de curtosis (K) con la varianza de la distribución (σ^2).	3-55
Figura 3.17. Dependencia del coeficiente de curtosis (K) con la varianza de la distribución (σ^2).	3-56

- Figura 3.18. Dependencia del coeficiente de curtosis (K) con el diámetro de partícula (d_p). 3-55
- Figura 3.19. Cinéticas de extracción de la pizarra, $d_p= 5.6$ mm: con gas y sin gas. 3-58
- Figura 3.20. Cinéticas de extracción para el tamaño de partícula 1.71 mm como una función de la masa de partículas. Partículas desgasificadas. 3-59
- Figura 3.21. Cinéticas de extracción para el tamaño de partícula 5.65 mm como una función de la masa de partículas. Partículas desgasificadas. 3-59
- Figura 3.22. Cinéticas de extracción para el tamaño de partícula 11.40 mm. Como una función de la masa de partículas. Partículas desgasificadas. 3-60
- Figura 3.23. Cinéticas replicadas en el punto central del experimento, diámetro de partícula 5.65 mm y 175 g de mineral. Partículas desgasificadas. 3-60
- Figura 3.24. Cinética de extracción para 50 g como una función del diámetro de partícula. Partículas desgasificadas. 3-61
- Figura 3.25. Cinética de extracción para 175 g como una función del diámetro de partícula. Partículas desgasificadas. 3-61
- Figura 3.26. Cinética de extracción para 300 g como una función del tamaño de partícula. Partículas desgasificadas. 3-62
- Figura 3.27. Residuos asociados a la regresión lineal (OLS) . 3-68
- Figura 3.28. Variación de PRESS con la variable eliminada del modelo de rendimiento. 3-69
- Figura 3.29. Coeficientes de ajuste como una función de la variable eliminada del modelo de rendimiento. 3-69
- Figura. 3.30. Ponderación de los residuos de acuerdo con la función de peso de Hueber (línea gris) y de acuerdo con la función de peso de Tukey (línea negra). 3-72
- Figura 3.31. Residuos asociados a los datos experimentales. 3-75
- Figura 3.32. Dependencia de PRESS con la variable eliminada del modelo de contenido de materia orgánica al final de la extracción. 3-76

Figura 3.33. Coeficiente de ajuste como una función de la variable eliminada en el modelo de contenido de materia orgánica.	3-77
Figura 3.34. Rendimiento de la extracción como una función del contenido de materia orgánica inicial (OI_i).	3-81
Figura 3.35. Tiempo medio de las cinéticas de extracción como una función del diámetro de partícula.	3-83
Figura 3.36. Correlación entre el bitumen extraído y la integral con respecto al tiempo.	3-84
Figura 3.37. Número de equivalentes como una función de la altura del lecho.	3-88
Figura 3.38. Número de equivalentes como una función del diámetro de partícula en el lecho.	3-88
Figura 3.39. Efecto de la altura de lecho en la HETP.	3-90
Figura 3.40. Efecto del número de Reynolds en la HETP.	3-90
Figura 3.41. Efecto de la relación diámetro del lecho al diámetro de la partícula sobre la altura equivalente de plato teórico.	3-91
Figura 3.42. Efecto de la relación altura de lecho diámetro de partícula en la altura equivalente de plato teórico.	3-92
Figura 3.43. Efecto del número de Reynolds en la altura equivalente de lecho reducida.	3-93
Figura 3.44. Efecto de la longitud del lecho en la altura equivalente de lecho reducida.	3-94

Capítulo 4.

Figura 4.1. Cinética de extracción con el Soxhlet de las pizarras con diferentes disolventes a presión atmosférica.	4-8
Figura 4.2. Cinética de extracción para un caudal de 2 kg/h.	4-10
Figura 4.3. Cinética de extracción para un caudal de 4 kg/h.	4-10
Figura 4.4. Efecto de la temperatura en la cinética de extracción. P = 60 bar y 3 kg/h.	4-11
Figura 4.5 Cinética de extracción para una temperatura de 350° C y 3 kg/h.	4-12
Figura 4.6 Cinética de extracción para una temperatura de 350° C y 3 kg/h.	4-12
Figura 4.7. Valor de PRESS como una función del número de iteraciones.	4-15
Figura 4.8. Valor de los coeficientes de correlación como una función de la iteración.	4-15
Figura 4.9. Valores experimentales y predichos para la relación entre la masa extraída/ integral de la absorbancia.	4-17
Figura 4.10. Residuos normalizados experimentales y teóricos para el modelo masa extraída/ integral de la absorbancia.	4-17
Figura 4.11 Masa de bitumen extraída como una función de la integral de la absorbancia en el tiempo.	4-18
Figura 4.12. Masa de bitumen extraído como una función de la integral de la absorbancia.	4-19
Figura 4.13. Variación del valor de PRESS con la iteración.	4-20
Figura 4.14. Variación del coeficiente R^2 , R^2_{adj} y Q_2 con la iteración.	4-21
Figura 4.15. Residuos normalizados experimentales y teóricos para el modelo de rendimiento de la extracción.	4-23
Figura 4.16. Modelo cuadrático (Modelo II) para explicar los datos experimentales.	4-24
Figura 4.17. Modelo cuadrático (Modelo I) para explicar los datos	4-24

experimentales.

Figura 4.18. Rendimiento de la extracción a 200 minutos como una función de la temperatura de extracción. 4-25

Capítulo 5.

Figura 5.1. Técnicas de medida de tamaño de tamaño y forma de poro.	5-5
Figura 5.2. Tipos de isothermas de fisisorción.	5-9
Figura 5.3. Poro cilíndrico.	5-11
Figura 5.4. Isothermas de adsorción con N ₂ .	5-13
Figura 5.5. Relación entre la forma de las isothermas de adsorción y desorción y la estructura capilar del adsorbente.	5-14
Figura 5.6. Tipos de ciclos de histéresis.	5-14
Figura 5.7. Gráfica t para los tres grupos de partículas.	5-16
Figura 5.8. Ecuación de DR para la adsorción con N ₂ de las diferentes pizarras bituminosas.	5-18
Figura 5.9. Datos experimentales y ajuste al modelo FHH.	5-19
Figura 5.10. Datos experimentales y ajuste a la isoterma ASP.	5-21
Figura 5.11. Curvas del volumen diferencial de poro vs. el diámetro de poro.	5-23
Figura 5.12. Curvas acumulativas del volumen de poros.	5-24
Figura 5.13. Efecto del grado de extracción sobre el aumento del volumen de poros en el material.	5-25
Figura 5.14. Pizarras sin extraer.	5-26

Figura 5.15. Partículas después de la extracción con el Soxhlet.	5-27
Figura 5.16. Pizarra después de 200 minutos de extracción a 356° C y 61 bar.	5-28
Figura 5.17. Pizarras después de 200 minutos de extracción a 398 °C y 63 bar.	5-29
Figura 5.18. Pizarras dp = 1.71 mm. Antes (arriba) y después de la extracción.	5-30
Figura 5.19. Pizarras dp = 5.65 mm. Antes (arriba) y después de la extracción.	5-31
Figura 5.20. Pizarras dp = 11.5 mm. Antes (arriba) y después de la extracción (abajo).	5-32

Capítulo 6.

Figura 6.1. GC-MS del tolueno procedente de la cabeza de destilación.	6-4
Figura 6.2. GC-MS del bitumen después de 30 minutos de extracción.	6-4
Figura 6.3. GC-MS del bitumen después de 90 minutos de extracción.	6-5
Figura 6.4. GC-MS del bitumen después de 150 minutos de extracción.	6-5
Figura 6.5 GC-MS del bitumen después de 210 minutos de extracción.	6-6
Figura 6.6. GC-MS del bitumen después de 270 minutos de extracción.	6-6
Figura 6.7. GC-MS del bitumen después de 360 minutos de extracción.	6-7
Figura 6.8. GC-MS del bitumen después de 450 minutos de extracción.	6-6
Figura 6.9. Compuestos identificados para los diferentes tiempos de extracción.	6-8
Figura 6.10. GC-MS del bitumen de las colas de la columna de destilación y del bitumen de extracción con tolueno en un Soxhlet.	6-9

Capítulo 7.

Figura 7.1. Cinética de combustión de las pizarras sometidas a 7-9 extracción a 45 bares.

Figura 7.2. Velocidad de combustión de las pizarras sometidas a 7-9 extracción a 45 bar.

Figura 7.3. Cinética de combustión de las pizarras sometidas a 7-10 extracción a 75 bares.

Figura 7.4. Velocidad de combustión de las pizarras sometidas a 7-10 extracción a 75 bares.

Figura 7.5. Cinética de combustión de las pizarras sometidas a 7-11 extracción a diferentes temperaturas.

Figura 7.6. Velocidad de combustión de las pizarras sometidas a 7-11 extracción a diferentes temperaturas.

Figura 7.7. Comparación de la combustión para las pizarras nuevas, 7-12 después de la extracción supercrítica y después de la pirolisis.

Figura 7.8. Partículas sometidas a 350-60-3. Materia orgánica restante 7-13 y velocidad de combustión (escala adimensionalizada).

Figura 7.9. Primeros dos componentes principales que muestran la 7-16 separación entre las diferentes cinéticas de combustión.

Figura 7.10. Porcentaje de la varianza de los componentes principales. 7-17

Figura 7.11. PCA para los diferentes tratamientos de las partículas 7-18 utilizando la matriz de datos de las cinéticas de combustión. PC1 (50.2%), PC2 (32.5%) y PC3 (13.1%).

Figura 7.12. Temperaturas características en la cinética de combustión. 7-20

Figura 7.13. Temperatura de ignición y temperatura a la que se alcanza 7-21 el máximo en la cinética de combustión.

Figura 7.14. Primeros dos componentes principales que muestran la 7-23 separación entre las diferentes cinéticas de combustión.

Figura 7.15. PCA para los diferentes tratamientos de las partículas 7-24 utilizando la matriz de datos de las temperaturas. PC1 (51.1%), PC2 (30.1%) y PC3 (7.9%).

Figura 7.16. Fracciones de la combustión correspondiente a los gases, 7-25

volátiles y residuo carbonoso.

- Figura 7.17. Efecto del rendimiento de la extracción sobre el cambio de composición de las pizarras bituminosas. 7-27
- Figura 7.18. Efecto de la temperatura de tratamiento sobre la evolución de los gases, volátiles y residuo. 7-27
- Figura 7.19. Resultados experimentales y modelo de orden n para baja temperatura. 7-30
- Figura 7.20. Resultados experimentales y modelo de orden n para un experimento a alta temperatura. 7-31
- Figura 7.21. Relación entre el orden de reacción y el rendimiento de la extracción supercrítica. 7-32
- Figura 7.22. Dependencia entre el logaritmo del factor de frecuencia y el rendimiento de la extracción supercrítica. 7-32
- Figura 7.23. Energía de activación como una función del rendimiento de la extracción supercrítica. 7-33
- Figura 7.24. Energía de activación para orden $n = 1$. Temperaturas bajas. 7-38
- Figura 7.25. Energía de activación para orden $n = 1$. Temperaturas altas. 7-38
- Figura 7.26. Energías de activación $n = 1$ extracción. 7-39
- Figura 7.27. Energía de activación media y desviación de las energías de activación como una función del rendimiento de la extracción. 7-41
- Figura 7.28. Factor de frecuencia como una función de la energía de activación. 7-42
- Figura 7.29. Factor de frecuencia como una función de la energía de activación. Temperaturas de extracción altas. 7-42

Capítulo 8.

- Figura 8.1. Desconvolución de las cinéticas de extracción. 8-5
- Figura 8.2. Esquema de la instalación impulso-respuesta utilizada para medir las curvas de distribución de tiempos de residencia. 8-13
- Figura 8.3. Distribución de tiempos de residencia con intervalo de confianza del 95%. Experimento 1. 8-18
- Figura 8.4. Curva desconvolucionada (línea sólida gruesa azul) e intervalos de confianza (línea punteada). Curva experimental (línea sólida fina). $\rho_{out}/\rho_{in} = 2.94$. 8-19
- Figura 8.5. Distribución de tiempos de residencia con intervalo de confianza del 95%. Experimento 2. 8-20
- Figura 8.6. Curva desconvolucionada (línea sólida gruesa azul) e intervalos de confianza (línea punteada). Curva experimental (línea sólida fina). $\rho_{out}/\rho_{in} = 2.78$. 8-20
- Figura 8.7. Distribución de tiempos de residencia con intervalo de confianza del 95%. Experimento 3. 8-21
- Figura 8.8. Curva desconvolucionada (línea sólida gruesa azul) e intervalos de confianza (línea punteada). Curva experimental (línea sólida fina). $\rho_{out}/\rho_{in} = 7.14$. 8-22
- Figura 8.9. Distribución de tiempos de residencia con intervalo de confianza del 95%. Experimento 4. 8-23
- Figura 8.10. Curva desconvolucionada (línea sólida gruesa azul) e intervalos de confianza (línea punteada). Curva experimental (línea sólida fina). $\rho_{out}/\rho_{in} = 7.14$. 8-23
- Figura 8.11. Distribución de tiempos de residencia con intervalo de confianza del 95%. Experimento 5. 8-24
- Figura 8.12. Curva desconvolucionada (línea sólida gruesa azul) e intervalos de confianza (línea punteada). Curva experimental (línea sólida fina). $\rho_{out}/\rho_{in} = 1.78$. 8-25
- Figura 8.13. Distribución de tiempos de residencia con intervalo de confianza del 95%. Experimento 6. 8-25
- Figura 8.14. Curva desconvolucionada (línea sólida gruesa azul) e 8-26

intervalos de confianza (línea punteada). Curva experimental (línea sólida fina). $\rho_{out}/\rho_{in} = 1.78$.

Figura 8.15. Distribución de tiempos de residencia con intervalo de confianza del 95%. Experimento 7. 8-26

Figura 8.16. Curva desconvolucionada (línea sólida gruesa azul) e intervalos de confianza (línea punteada). Curva experimental (línea sólida fina). $\rho_{out}/\rho_{in} = 2.87$. 8-25

Figura 8.17. Distribución de tiempos de residencia con intervalo de confianza del 95%. Experimento 8. 8-27

Figura 8.18. Curva desconvolucionada (línea sólida gruesa azul) e intervalos de confianza (línea punteada). Curva experimental (línea sólida fina). $\rho_{out}/\rho_{in} = 2.78$. 8-28

Figura 8.19. Distribución de tiempos de residencia con intervalo de confianza del 95%. Experimento 9. 8-28

Figura 8.20. Curva desconvolucionada (línea sólida gruesa azul) e intervalos de confianza (línea punteada). Curva experimental (línea sólida fina). $\rho_{out}/\rho_{in} = 2.90$. 8-29

Apéndice 1.

Figura A 1.1. Diagrama PVT generalizado [2].	A1-3
Figura A 1.2. Densidad del tolueno calculada con la ecuación de Lee-Kesler.	A1 -8
Figura A 1.3. Diagrama generalizado de viscosidad.	A1-14
Figura A 1-4. Viscosidad estimada de acuerdo con el método de Chung.	A1-17
Figura A 1-5. Relación entre la densidad y la viscosidad para diferentes temperaturas.	A1-18
Figura A 1-6. Conductividad térmica del tolueno.	A1-23
Figura A 1.7. Capacidad calorífica calculada con la ecuación de estado de Lee-Kesler.	A1-26
Figura A 1.8 $D_{bitumen}$ estimado con la ecuación Sun-Chen.	A1-30

Apéndice 2.

Figura A 2.1. Esquema de flujo de la instalación.	A2-4
Figura A 2.2. Relación entre la variabilidad del caudal y de la presión.	A2-9
Figura A 2.3. Correlación entre la variabilidad de las presiones en el extractor y después de la válvula de control.	A2-10
Figura A 2.4. Efecto de la densidad en la variabilidad de las presiones en el interior del extractor.	A2-11
Figura A 2.5. Balón con N ₂ para amortiguar las oscilaciones del proceso.	A2-14
Figura A 2.6. Efecto de la colocación del balón después de la válvula de control en el caudal.	A2-15
Figura A 2.7. Efecto de la colocación del balón después de la válvula de control en la presión.	A2-16

OBJETIVOS.

En el presente trabajo se va a estudiar la extracción supercrítica de las pizarras bituminosas de Puertollano (España) con tolueno. La extracción de la materia orgánica presente en el mineral requiere determinar que variables influyen en la cinética y cuantificar su efecto.

Para acometer el presente trabajo se construirá una planta de extracción para trabajar a altas presiones y altas temperaturas, la cual se acondicionará a las características de extracción de las pizarras con tolueno. Este proceso llevará un periodo de puesta a punto y optimización para poder llevar a cabo los experimentos.

La extracción de las pizarras bituminosas se va a realizar en un lecho fijo en el que se va a analizar el efecto del tamaño de partícula, la altura de lecho y el caudal sobre el rendimiento del proceso bajo condiciones constantes de presión y temperatura.

Se va a estudiar el efecto de la temperatura y el caudal para un lecho de partículas diferencial a fin de eliminar los efectos de la dispersión axial.

Se va a caracterizar el cambio de superficie específica que experimenta el mineral dependiendo de las condiciones de extracción. La caracterización de los poros con isotermas de adsorción permitirá conocer las características superficiales del mineral.

Los productos de extracción se van a caracterizar utilizando cromatografía de gases en combinación con espectrometría de masas. Estos experimentos se complementarán con un análisis elemental.

El material residual después de la extracción se va a caracterizar haciendo uso de la combustión en oxígeno. Para analizar la cinética de combustión se van a utilizar técnicas termogravimétricas.

Se obtendrán las cinéticas reales de extracción utilizando técnicas de desconvolución.

1. LAS PIZARRAS BITUMINOSAS: ORIGEN, EXTRACCIÓN Y APROVECHAMIENTO.

1. Las pizarras bituminosas: origen, extracción y aprovechamiento.

1.1. Introducción.

Las pizarras bituminosas son un tipo de rocas sedimentarias que se caracterizan por poseer una cantidad considerable, normalmente menos del 20% en peso, de materia orgánica inmersa en una matriz de materia inorgánica [1,2].

La extracción de la materia orgánica presente en las pizarras, denominada kerogeno, requiere que sea descompuesta térmicamente o atacada químicamente; originándose de este modo compuestos más ligeros. El proceso térmico de descomposición, conocido tradicionalmente como retorting, convierte al kerogeno sólido en una fracción de compuestos líquidos y gases liberados por el mineral. El proceso deja un residuo carbonoso en el mineral similar al coque. La fracción líquida, crudo de pizarra, esta constituida por hidrocarburos condensables (C_{5+}) y trazas de agua. Los productos gaseosos están formados por una mezcla de monóxido de carbono, dióxido de carbono, hidrógeno, nitrógeno, sulfuro de hidrógeno, metano y otros hidrocarburos (C_4).

Las pizarras bituminosas contienen menos materia orgánica y más materia inorgánica que los diferentes tipos de carbón. Por lo general, el contenido de materia orgánica de las pizarras bituminosas es inferior al 20% de la masa total, mientras que para el carbón el contenido de materia orgánica es superior al 75% en masa libre de agua. A pesar de esta diferencia en contenido de materia orgánica existen varios factores que elevan el interés de las pizarras bituminosas como fuente de hidrocarburos.

La relación atómica hidrógeno carbono en las pizarras bituminosas es mucho mayor que la correspondiente al carbón y los productos de descomposición de las pizarras presentan un menor contenido en oxígeno y heteroátomos, lo cual facilita los procesos de separación. Por otro lado, en la pirólisis de una pizarra bituminosa se obtiene mucho mayor rendimiento que en la de un carbón, partiendo ambos del mismo contenido de materia orgánica [1]. A diferencia del carbón las pizarras bituminosas han sido menos estudiadas y clasificadas.

Los depósitos mundiales de pizarras bituminosas representan la mayor fuente de hidrocarburos del planeta. A pesar de su importancia, la producción de crudo de pizarra ha resultado inviable económicamente por los altos costes de extracción del mineral. El desarrollo y explotación de plantas de retorting siempre ha sido debido a situaciones anormales como guerras o la existencia de subsidios por parte del gobierno. En este sentido, se puede tomar como ejemplo el yacimiento de pizarras de Puertollano en España, el cual se explotó entre los años 1922 -1966 [3]. Sin embargo, el hecho de que las reservas de crudo de petróleo disminuyan hace que la producción de crudo de pizarra se convierta en algo necesario y justificable desde el punto de vista económico [4, 5, 6]. Por otro lado, la tendencia en los últimos años a subir el precio del barril de crudo de petróleo podría posibilitar la introducción en el mercado de del crudo de pizarras bituminosas. Estos factores justifican el interés por desarrollar y estudiar los procesos de extracción del kerogeno de las pizarras bituminosas.

Los mayores países extractores de pizarras bituminosas han sido Australia, Brasil, China, Estonia, Suecia, Rusia y los Estados Unidos. Este último posee las mayores reservas del mundo entre el 62-72% del total. Todos los países mencionados anteriormente desarrollaron programas de extracción de pizarras. Sin embargo, en la actualidad solamente Brasil, Estonia y China mantienen una explotación a escala industrial. Australia cerró su centro de extracción en el 2004. En todos estos casos las explotaciones operan con subsidio gubernamental [5,6]. Brasil produce actualmente combustible de alta calidad para vehículos y otros productos químicos con un volumen de 3900 barriles por día. Por otro lado, en Estonia aproximadamente el 90% de la electricidad producida proviene de la combustión de las pizarras bituminosas y el 16% de la producción de pizarra se destina a la producción de químicos.

En Estados Unidos se están desarrollando programas gubernamentales de apoyo a la investigación y desarrollo de procesos que hagan rentable el proceso de obtención de crudo de pizarras en 10 años. Compañías como Shell están invirtiendo en medios y personal en desarrollar esta nueva tecnología. Prueba de ello es el proceso ICP que aún esta en fase de desarrollo y que presenta rendimientos entre el 60-70% de la materia orgánica.

Las grandes reservas de hidrocarburos del planeta permanecen sin extraer por que aún no se ha desarrollado una tecnología que pueda producir crudo de pizarras a gran escala y que sea competitiva con el petróleo. Es muy probable que esta situación se mantenga así por varias décadas, por que las reservas de petróleo aún permiten abastecer las necesidades del mercado.

1.2. Materia orgánica en las pizarras: kerogeno.

La mayor parte de la materia orgánica presente en las rocas forma parte del kerogeno, el cual suele encontrarse finamente disperso en la matriz mineral.

La calidad de una pizarra bituminosa depende del contenido de materia orgánica, de sus características químicas y de su historia geológica.

Las pizarras contienen entre 5 y 20% de materia orgánica. Esta materia orgánica se clasifica en función de sus características de solubilidad en los disolventes comunes (cloroformo, tolueno): material insoluble (kerogeno) y material fácilmente extraíble (bitumen). El contenido en bitumen es normalmente inferior al 15% en peso de la materia orgánica total, aunque esta cantidad depende del disolvente, de las condiciones de extracción que se utilicen en su cuantificación y del origen de la pizarra [2].

La materia orgánica de las pizarras esta compuesta principalmente de carbono, hidrógeno, oxígeno y pequeñas cantidades de azufre y nitrógeno. El carbono y el hidrógeno son los principales componentes del kerogeno, por cada 1000 átomos de carbono, hay entre 500 y 1800 de hidrógeno pero sólo de 10 a 35 de nitrógeno, de 5 a 30 de azufre y de 25 a 300 de oxígeno [7]. Por lo general, el kerogeno presenta un contenido en hidrógeno intermedio entre el del petróleo y el del carbón, estos valores varían según sea el origen de la materia prima, ver Figura 1.1.

Comparando la composición de las pizarras bituminosas con otras fuentes de hidrocarburos se observa que presentan una relación H:C similar a la del crudo de petróleo. Esto las convierte en una fuente alternativa al petróleo.

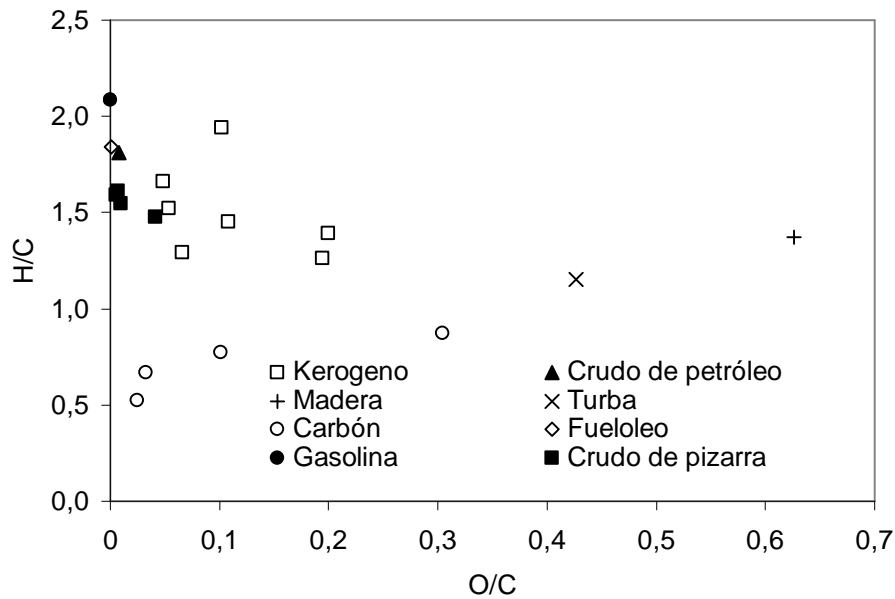


Figura 1.1. Características de diferentes combustibles fósiles y subproductos. Datos tomados de [1].

El kerogeno se clasifica en tres tipos en función de las características químicas de la materia orgánica [2,7]:

El kerogeno tipo I es rico en cadenas alifáticas derivadas de grasas, tiene un bajo contenido en compuestos poliaromáticos y heteroatómicos. La relación atómica H/C es grande, mayor de 1.5 y la relación O/C es generalmente pequeña (0.1 o inferior).

El kerogeno tipo II es característico de las pizarras bituminosas marinas. La relación atómica H/C es generalmente más baja que para los kerogenos del tipo I, pero la relación O/C es mayor. Los niveles de azufre orgánico son más grandes que en el tipo I.

El kerogeno tipo III es característico de carbones y pizarras carbonosas, producido a partir de restos de árboles y plantas. Presenta relaciones atómicas H/C pequeñas, normalmente inferiores a 1 y relaciones O/C grandes, 0.2 - 0.3 o superiores. El contenido en compuestos aromáticos y heteroatómicos es elevado.

Larsen [8] estudió la interacción entre diferentes disolventes a temperatura ambiente y el kerogeno basándose en medidas del grado de

hinchamiento del kerogeno. El grado de hinchamiento puede considerarse como una medida de la interacción entre disolvente y kerogeno. Para explicar los resultados utilizó la teoría de la solución regular de Flory, en la cual se relaciona el grado de hinchamiento con el parámetro de solubilidad. Esta teoría es una cuantificación de “lo similar disuelve a lo similar”. Los resultados concuerdan bien con la teoría excepto para kerogenos con una alta relación O/C y disolventes donantes de H, como la tetralina.

En la Figura 1.2 se muestra una estructura para el kerogeno tipo I propuesta en el libro de Speight [7]. El kerogeno sufre un proceso de maduración consistente en la pérdida de N, O, C e H. En dicho proceso se distinguen tres etapas: diagénesis, catagénesis y metagénesis que dependen principalmente de la temperatura. En la Figura 1.2 se puede observar el cambio que se produce en la estructura del mineral como consecuencia de la maduración.

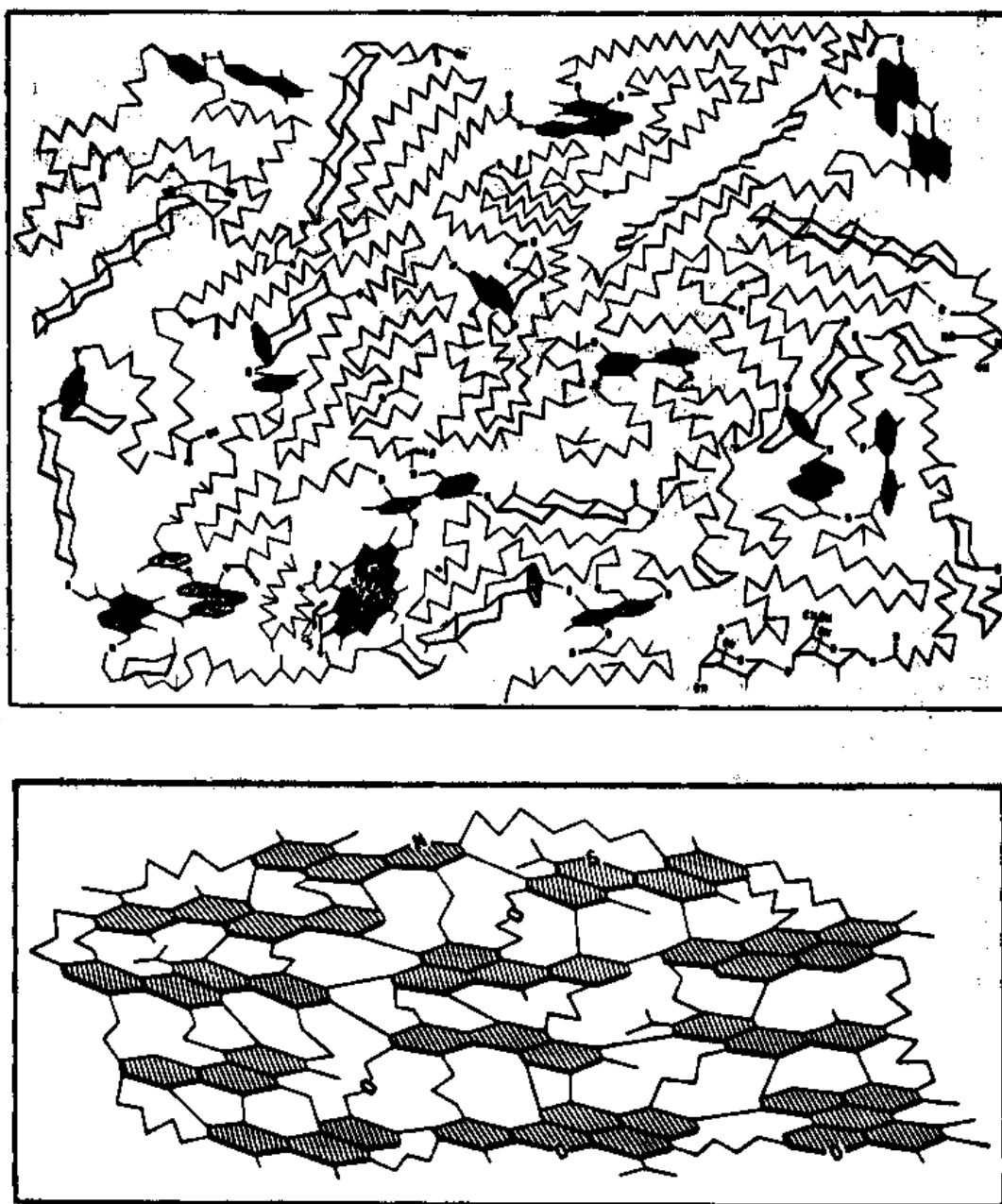


Figura 1.2 Modelo del kerogeno tipo I: al principio de la diagénesis (comienzo de la generación de gas) y al final de la catagénesis (comienzo de la última generación de gas) [7].

Con el fin de interpretar los análisis elementales del kerogeno se hace uso de los diagramas de Van Krevelen. Estos consisten en un diagrama triangular rectangular en cuyos catetos se representa la relación atómica H/C vs. O/C. Este método permite estudiar el origen y la evolución de la materia

orgánica en los sedimentos. Por otro lado, proporciona información referente al grado de aromaticidad del kerogeno como se muestra en la Figura 1.3.

Los cambios que se producen en la estructura de la materia orgánica durante el proceso de maduración están generados por el aumento de temperatura y de presión que se produce como consecuencia del enterramiento. Este proceso de degradación térmica se ve favorecido por el efecto catalítico de los minerales del sedimento. Como consecuencia de estas reacciones se produce una pérdida de hidrógeno y oxígeno en forma de metano, hidrocarburos ligeros, dióxido de carbono y agua. Esto hace que la materia orgánica evolucione hacia compuestos de mayor aromaticidad. Una interesante simulación de estos procesos de degradación se explica en el trabajo de Bastow [9] en el que se propone una distribución de energías de activación para poder explicar el proceso de maduración.

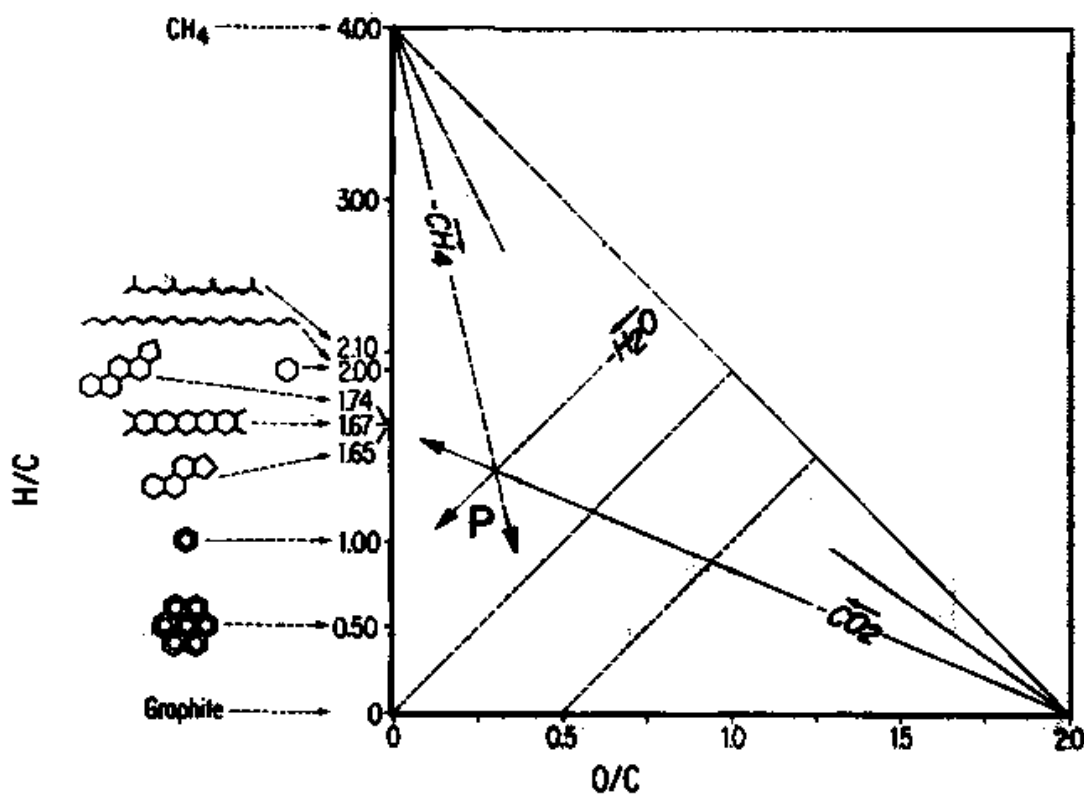


Figura 1.3. Diagrama de van Krevelen [2].

Las pizarras objeto de este estudio proceden del yacimiento situado en Puertollano (España). Diferentes trabajos de investigación en la caracterización geoquímica y petrográfica de las pizarras bituminosas y carbones del yacimiento de Puertollano han sido llevados a cabo en los últimos 10 años [10-16].

La cuenca de Puertollano, en la provincia de Ciudad Real, es un estrato lacustre que se encuentra en un área aproximada de 12 km por 4 km. La estructura geológica consiste en dos sinclinales de este a oeste con una pendiente inferior a 10°. En la Figura 1.4 se muestra la localización de la cuenca de Puertollano.

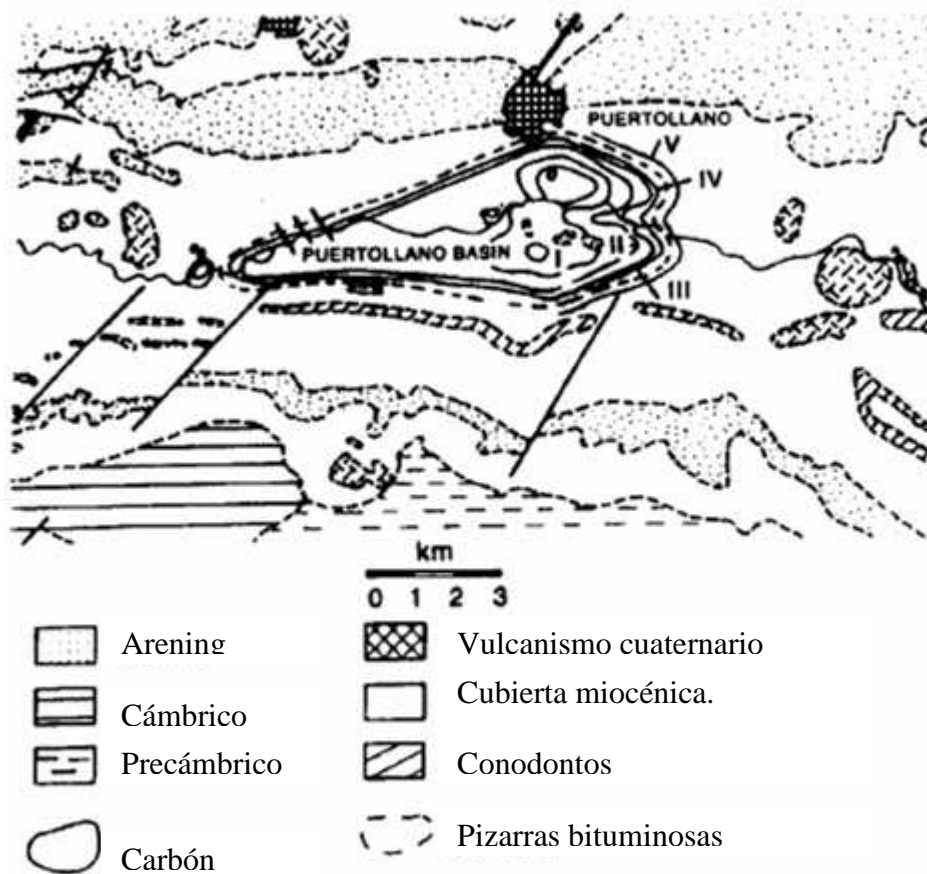


Figura 1.4. Mapa geológico de la cuenca de Puertollano [12].

El material bituminoso corresponde a tres capas bien definidas de pizarras bituminosas denominadas como A, B y C, enumeradas desde la superficie hacia abajo, con espesores de 0.9, 3.5 y 1.4 metros respectivamente.

La distribución de los estratos a diferentes profundidades se muestra en la Figura 1.5.

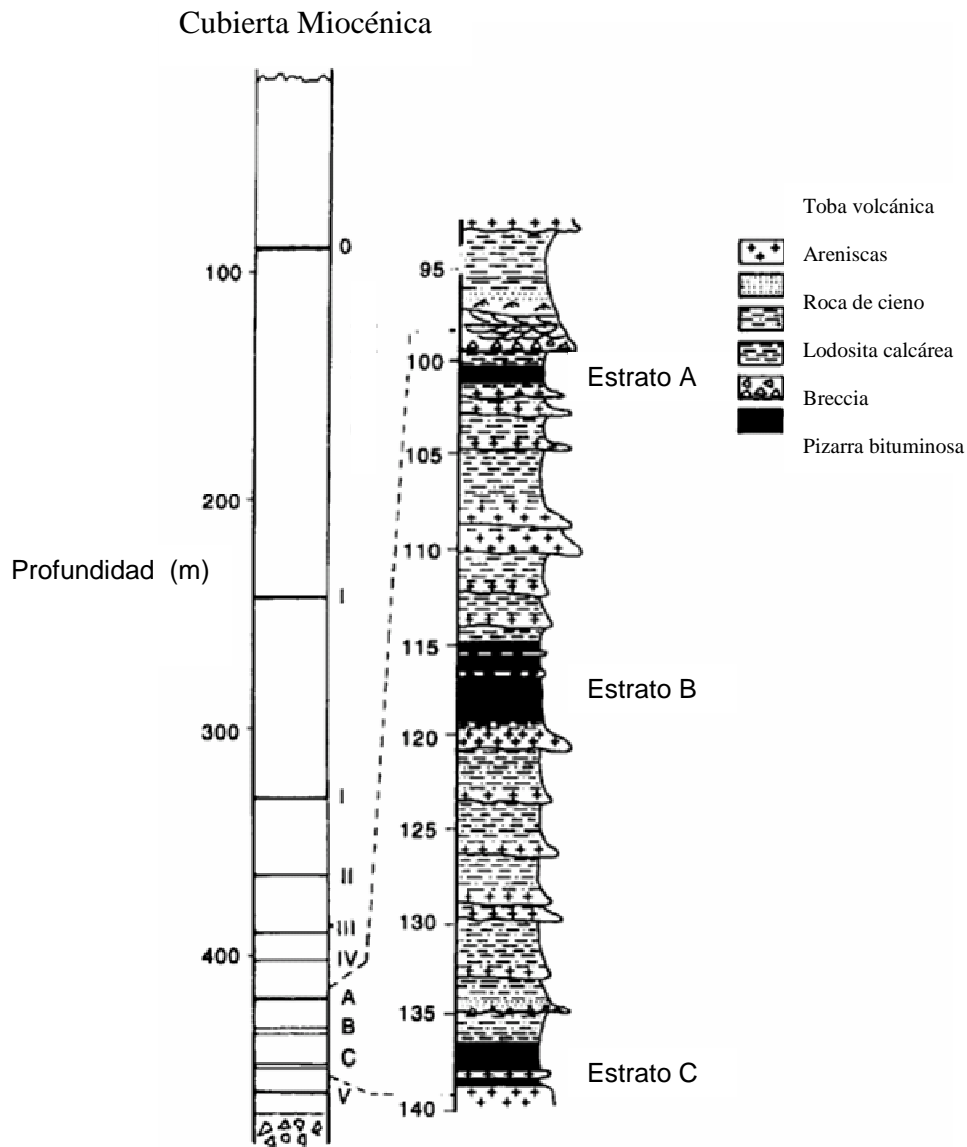


Figura 1.5. Distribución estratigráfica de los estratos A, B y C de pizarra bituminosa [12]

El yacimiento de pizarras de Puertollano es el más importante de este tipo en España y fue intensivamente explotado entre los años 40 y 60 para la obtención de hidrocarburos por medio de técnicas de pirólisis.

En la Tabla 1.1 se muestra el análisis químico de las pizarras bituminosas de Puertollano. Las pizarras utilizadas en este trabajo pertenecen al tipo A.

Tabla 1.1 Análisis químico y rendimiento de la pirólisis de las pizarras del yacimiento de Puertollano [12].

	Kerogeno A	Pizarra A	Kerogeno B	Pizarra B	Kerogeno C	Pizarra C
Pirólisis ^a (kg/t)		28.56		246.40		183.52
Cenizas(%bs ^b)	9.03	79.86	9.46	47.30	9.37	60.79
C _{org} (%bs)	72.86	9.12	72.41	39.59	73.10	29.31
H(%bs)	8.92	1.25	7.91	4.63	8.02	3.31
N(%bs)	2.55	0.34	1.88	1.04	1.88	0.64
S(%bs)	5.45	0.64	5.39	3.62	5.27	2.38
O _{dif} ^c (%bs)	6.64	9.43	8.34	7.44	7.63	5.95
H/C ^d	1.32	1.64	1.31	1.40	1.32	1.36
O/C ^d	0.07	0.78	0.09	0.14	0.08	0.15

^a De 25°C a 550°C a 5°C/min. ^bBase seca. ^cPor diferencia. ^d Relación atómica.

Tabla 1.2 Termogravimetría con N₂ (150cm³/min) 25°C a 600°C a 4°C/min y manteniendo la temperatura final durante 1 hora [14].

	T _i (°C)	T _p (°C)	T _f (°C)	Pérdida de peso %	Humedad ^a %	Bitumen libre ^a %	Craking ^a %	Post-craking ^a %
Yacimiento A	363	445	476	13.14	3.85	8.63	56.01	31.51
Yacimiento B	351	443	506	34.35	1.50	7.98	83.15	7.37
Yacimiento C	364	448	506	27.10	2.35	7.39	83.09	7.16
Kerogeno A	341	451	506	63.70	0.89	8.02	87.18	3.91
Kerogeno B	350	452	503	62.78	0.81	7.74	87.93	3.53
Kerogeno C	359	451	480	63.01	0.67	7.86	87.08	4.39

^a % Sobre el total extraído.

T_i: temperatura de comienzo del craking del kerogeno. T_f: temperatura a la cual el craking ha finalizado. T_p: temperatura de máxima extracción. Humedad: pérdidas a temperaturas inferiores a 100°C. Bitumen libre: pérdidas de peso entre 100°C y T_i. Craking: pérdidas entre T_i y T_f. Postcraking: pérdidas entre T_f y 600°C.

Borrego [13] indicó que la composición de los bitúmenes de las pizarras bituminosas de Puertollano procede de depósitos de algas y bacterias. Este autor obtuvo el bitumen de las pizarras someténdolas a extracción en un equipo Soxhlet con diclorometano durante 72 horas. A continuación, el bitumen extraído fue fraccionado en hidrocarburos saturados, hidrocarburos aromáticos y compuestos heteroatómicos. El análisis cromatográfico de los compuestos indicó una importante fracción de n-alcános (C_{11} - C_{30}) así como otras fracciones de hidrocarburos cíclicos no saturados.

1.3 Materia inorgánica en las pizarras bituminosas.

La composición de la materia inorgánica de las pizarras de Puertollano varía de unas zonas a otras dentro del yacimiento. Los datos de Borrego [11] indican que el cuarzo se encuentra presente en todos los yacimientos, así mismo se ha detectado la presencia de caolinita e illita. Los carbonatos no se encuentran presentes en las pizarras B y C, mientras que las pizarras A presentan pequeñas cantidades de calcita y siderita.

El efecto de la matriz mineral sobre la cinética de los procesos pirolíticos no es aún bien conocido. Karabakan [17] encontró que la energía de activación de la pirólisis de las pizarras bituminosas sin tratar era inferior a la energía de activación de las pizarras libres de carbonatos. Como justificación de este comportamiento indicó el efecto catalítico de los cationes metálicos (M^{2+}).

1.4. Métodos de recuperación de la materia orgánica de las pizarras.

1.4.1. Pirólisis de las pizarras bituminosas.

Como se ha descrito anteriormente, la estructura química del kerogeno consiste en una red de estructuras aromáticas e hidrogenoaromáticas que se encuentran entrelazadas debido a la existencia de enlaces covalentes de tipo,

metilénico (-CH₂-), etilénico (-CH=CH-), éter (-O-) y sulfídico (-S-). El efecto del aumento de la temperatura produce la ruptura de enlaces formándose productos más ligeros.

La velocidad de descomposición de la materia orgánica en condiciones de pirólisis ha sido ampliamente estudiada por muchos autores [18-24]. Sin embargo, la complejidad de la estructura del kerogeno no permite medir la composición molecular, ni describir los procesos cinéticos que ocurren durante su descomposición térmica desde un punto de vista molecular. La gran cantidad de reacciones que se pueden producir hacen que un tratamiento molecular de las reacciones sea casi imposible. Sin embargo existen trabajos como el de Quann y Jaffe [25], en el cual se propone un modelo molecular para la transformación del crudo de petróleo en productos más ligeros por procesos térmicos. Una aproximación similar podría realizarse con el kerogeno.

La pirólisis puede considerarse como un conjunto de reacciones en serie y paralelo en las que el kerogeno rompe su estructura para formar productos gaseosos y líquidos, a su vez los productos generados se degradan formando coque, fracciones más ligeras de hidrocarburos y gases. La descomposición empieza a ser significativa a temperaturas superiores a 400 °C. Yucelen [26] estudió la descomposición térmica de las pizarras en condiciones de subpirólisis (260 – 340 °C). La pirólisis con nitrógeno en estas condiciones produjo rendimientos de hasta el 26% sobre el kerogeno inicial. Este comportamiento explica por que disolventes con temperatura crítica en el anterior intervalo de temperatura presentan unas altas solubilidades para el kerogeno: éste se descompone térmicamente y se disuelve en el fluido supercrítico. No ocurre lo mismo con el CO₂ supercrítico cuya temperatura crítica es muy baja, muy por debajo de la temperatura de comienzo de la descomposición térmica de la materia orgánica. La elección de un disolvente adecuado se discutirá detalladamente más adelante.

Los productos de descomposición térmica del kerogeno, como son el bitumen, los hidrocarburos ligeros y los gases están poco definidos en términos de su identidad química. Por tanto, conceptos como la concentración y el orden de reacción no tienen el mismo significado en la descomposición de un sólido y en las reacciones en fase gaseosa, en donde las especies se mueven

libremente. La pirólisis se considera, en general, como una reacción de pseudo-primer orden que ocurre a través de varias etapas intermedias.

La conversión del kerogeno en los procesos de pirólisis depende principalmente de los siguientes parámetros:

- Temperatura de reacción.
- Velocidad de calentamiento.
- Tamaño de partícula.
- Estructura química del kerogeno.

Como consecuencia de la pirólisis se produce en el kerogeno un cambio de su estructura. Bien por la ruptura de enlaces y la liberación de compuestos volátiles o bien por una reorganización de la estructura de la materia orgánica. Ballice [27] encontró que después de la pirólisis de las pizarras a 400°C , 450°C y 500°C se produce únicamente una reducción de la relación atómica H/C en el kerogeno. Esto implicaría un proceso de reorganización de enlaces y pérdida de compuestos más hidrogenados.

1.4.2. Extracción con disolventes en condiciones supercríticas: aplicaciones en la industria carboquímica y petroquímica.

Un fluido supercrítico es aquel que se encuentra por encima de su temperatura y presión crítica. En estas condiciones, la densidad es similar a la del estado líquido, mientras que el coeficiente de difusión y la viscosidad son similares a las de un gas. Esto conduce, en algunos casos, a una mayor selectividad y a una mayor velocidad de transferencia de materia. Por ello el uso de un disolvente en condiciones supercríticas es mucho más eficiente para poder extraer y disolver un soluto.

El interés por el desarrollo de procesos que usan fluidos supercríticos ha estado centrado principalmente en el uso del CO₂ supercrítico. Este puede

sustituir a muchos disolventes orgánicos en los procesos de extracción. Existen en la actualidad diversos procesos de extracción que operan a escala industrial como son por ejemplo las plantas de café descafeinado o la extracción del lúpulo [28].

En la industria petroquímica y carboquímica no son tan numerosos los estudios y aplicaciones. La principal ventaja encontrada con el uso de los fluidos supercríticos es que permiten aumentar sustancialmente la solubilidad aumentando solamente la presión.

En este apartado se van a revisar únicamente los procesos industriales y no los métodos analíticos.

El libro publicado por Penninger [28] contiene un buen recopilatorio de los avances en la tecnología de los fluidos supercríticos y su aplicación en los procesos de extracción de los combustibles fósiles hasta mediados de los años ochenta.

Un interesante artículo sobre recientes aplicaciones de los fluidos supercríticos en la industria petroquímica hasta el año 2000 fue escrito por Rudzinski [29]. En él se discuten aplicaciones analíticas y procesos industriales de extracción y purificación.

1.4.2.1. Extracción supercrítica de las pizarras bituminosas.

La extracción de las pizarras bituminosas con diferentes disolventes bajo condiciones supercríticas se presenta como una alternativa a los procesos de pirólisis. Trabajando con idénticas condiciones de temperatura los procesos de pirólisis con nitrógeno producen rendimientos más bajos que los correspondientes a la misma temperatura pero llevados a cabo con disolventes orgánicos. Este fenómeno se explica por el hecho de que el fluido supercrítico no sólo colabora como disolvente sino que incluso puede reaccionar con el kerogeno facilitando la ruptura de fragmentos de la estructura.

El estudio de la extracción de las pizarras bituminosas no ha recibido tanta atención como los procesos de extracción del carbón.

La extracción con tolueno supercrítico ha sido estudiada por varios autores. Yürüm [30] estudió el proceso de extracción de pizarras bituminosas del yacimiento de Mishor Rotem (Israel) con tolueno supercrítico obteniendo rendimientos de materia orgánica próximos al 55% a 340°C y 80 bares. El análisis térmico con DSC (Differential Scanning Calorimetry) de la cinética de extracción durante el periodo de calentamiento desde 30 a 340°C indicó la presencia de dos picos endotérmicos a 209 y 304°C. Esto explicaría la presencia de reacciones de descomposición térmica del bitumen.

En el trabajo de Triday [31] se estudió la extracción de las pizarras bituminosas procedentes de Anvil Point (Colorado) en un extractor de lecho fijo diferencial. Los experimentos se realizaron a temperaturas de subpirólisis (377°C). El intervalo de presiones utilizado estuvo entre 37 y 60 bares, utilizando partículas de 2.6 y 6.4 mm de diámetro. Se observó que la temperatura fue el factor más importante en la extracción alcanzándose rendimientos próximos al 65% después de 2.5 horas. Ni la presión, ni el tamaño de partícula dentro del intervalo estudiado presentaron un efecto significativo.

Varios autores han estudiado la extracción de las pizarras bituminosas con agua supercrítica ($T_c = 374.0^\circ\text{C}$, $P_c = 22.1 \text{ MPa}$) y subcrítica [32,33,34]. En todos los casos se encontró que el agua supercrítica y subcrítica producían rendimientos superiores en materia orgánica extraída que el mismo proceso de pirólisis llevado a cabo con nitrógeno a presión atmosférica.

La idea de utilizar nuevos disolventes como el CO_2 supercrítico, el agua supercrítica o diferentes líquidos iónicos ofrece nuevas posibilidades de aplicación en la extracción de las pizarras bituminosas [35].

1.4.2.2. Extracción supercrítica del carbón.

Gran parte de los avances logrados con el carbón se pueden aplicar a las pizarras, de ahí el interés por revisar los avances en la extracción supercrítica del carbón.

La estructura de la materia orgánica del carbón es bastante compleja [36,37] y depende del grado de maduración del mismo. El aprovechamiento de la materia orgánica en el carbón para producir diferentes productos químicos

ha sido ampliamente estudiado a lo largo de este siglo [38]. Un interesante resumen de la tecnología actual fue escrito por Miura [39]. En el artículo se presta especial atención a los nuevos procesos de pirólisis y a la producción de combustibles limpios, con bajo contenido en azufre.

En la extracción supercrítica del carbón a baja temperatura con disolventes normales como el metanol, benceno o hexano, el rendimiento de la extracción es muy bajo. Pero el aumento de la temperatura aumenta de forma significativa el rendimiento de la extracción [40].

La mayoría de los experimentos en este campo han sido realizados en reactores discontinuos (autoclave). Mucho menor es el número de experimentos llevados a cabo en un lecho de flujo continuo. Sin embargo, este tipo de reactores presentan la ventaja de que se puede evitar, en cierto grado, reacciones secundarias de los productos de reacción.

Los trabajos de Kershaw [41,42] son un excelente referente del estado de la extracción con fluidos supercríticos de los carbones hasta los años noventa. Estos artículos analizan el efecto de las características del disolvente, de la presión, de la temperatura, del tamaño de partícula así como las nuevas tendencias utilizando agua supercrítica y alcoholes.

Hasta la fecha los procesos de liquefacción con hidrógeno presentan un mayor rendimiento que los procesos de extracción supercrítica. Sin embargo, los procesos operados con disolventes donadores de hidrogeno ofrecen una prometedora alternativa para trabajar a temperaturas moderadas y sin tener que usar hidrógeno gas.

En las siguientes líneas se indican los avances que han aparecido en los últimos quince años relacionados con la extracción supercrítica de los carbones.

Agua.

En el proceso de extracción supercrítica y subcrítica con agua se producen reacciones de pirólisis e hidrólisis de éteres aromáticos y ésteres presentes en el carbón. En estas condiciones el agua puede disolver una fracción considerable de los productos de degradación. Al aumentar la temperatura del agua aumenta la solubilidad de la materia orgánica, hasta alcanzar una solubilidad total. A temperaturas comprendidas entre 350 y 400

°C el agua supercrítica y subcrítica proporciona rendimientos de extracción superiores a los del tolueno [43 - 45]. La comparación de estos procesos llevados a cabo con agua produce mayores cantidades de alcoholes y ácidos carboxílicos en comparación con los mismos procesos llevados a cabo con tolueno. Asimismo se producen una conversión superior debido a los procesos de hidrólisis descritos. La máxima conversión obtenida con agua alcanza el 60% en peso, probablemente debida a reacciones de reorganización de la materia orgánica en el carbón que producen estructuras altamente estables.

Los líquidos producidos en la extracción pueden separarse del agua de acuerdo con su afinidad y su peso molecular, debido a que la solubilidad en agua supercrítica puede ser fácilmente manipulada con la temperatura y la presión.

Algunos autores [46], usando carbones subbituminosos, han modificado el disolvente añadiendo ácido fórmico y trabajando a 380 °C y 350 bar. Se observó un incremento en el rendimiento de la extracción así como un incremento en la cantidad de compuestos ligeros extraídos en comparación con los resultados obtenidos utilizando agua supercrítica en las mismas condiciones.

Aida [47] estudió el empleo de mezclas agua-fenol a 350°C en carbones subbituminosos con densidades del fluido entre 0.1 y 0.5 g/cm³. El rendimiento con agua supercrítica estuvo comprendido entre el 55 y 60% .Al aumentar la cantidad de fenol en la mezcla aumentó la conversión hasta alcanzar el 70 %, disminuyendo a 50-55% para fenol puro. Por otro lado, estos autores encontraron que el fenol podía inhibir las reacciones de entrecruzamiento que producen la formación de macromoléculas en el carbón residual.

Wang [48] modificó el agua supercrítica 360 – 420 °C y 250 bares añadiendo peróxido de hidrógeno. El rendimiento de la extracción aumento de 32% a 51% al aumentar el contenido de peróxido de hidrógeno de 3% a 7% en peso.

Alcoholes.

El metanol [49] y el etanol [50] han sido utilizados para extraer el azufre presente en los carbones. Estos autores postulan que a altas temperaturas próximas a 400°C los alcoholes comienzan a descomponerse y se produce

hidrógeno que atacaría al azufre orgánico del carbón. Meffe [49] indicó una reducción en el contenido en azufre del 50% trabajando con metanol supercrítico a 450°C y 160 bar.

Alifáticos y aromáticos.

Existen un gran número de artículos en los que se han empleado hidrocarburos alifáticos y aromáticos como agentes de extracción [51-61]. Los rendimientos oscilan entre el 30 y el 80 % debido a las variaciones existentes entre los diferentes tipos de carbones y a las variaciones existentes entre los diferentes yacimientos y las condiciones de operación más o menos próximas a las de pirólisis de la materia orgánica.

Amoniaco y aminas.

Chen [62] estudió el uso de disolventes nitrogenados de bajo peso molecular para la licuefacción en condiciones supercríticas del carbón. Observó un incremento de la eficiencia en la extracción al incrementar el número de carbonos de las aminas alifáticas desde 0 a 4. Se alcanzó en algunos casos el 100% de conversión a 275°C y bajas relaciones disolvente/carbón. Estos experimentos fueron realizados en un reactor por cargas.

1.4.2.3. Extracción supercrítica en la industria petroquímica.

Los fluidos supercríticos han sido utilizados en la industria petroquímica para fraccionar diferentes compuestos.

El H₂O supercrítica, que no tiene problemas de oxidación, ha sido utilizada para eliminar compuestos heterocíclicos de azufre y nitrógeno presentes en bitumentos y asfaltos [63,64].

El uso del CO₂ supercrítico y CO₂ supercrítico con cosolventes (tolueno, diclorometano) ha sido empleado para recuperar compuestos parafínicos de alto peso molecular, compuestos aromáticos y diferentes alcanos cíclicos de los asfaltenos del crudo de petróleo [65]. Estos autores encontraron que la

presión fue la variable que más influyó en la extracción (130 -300 bar) a 50°C junto con la adición de cosolvente. En este estudio se consiguió recuperar hasta un 12 % en peso de los asfaltenos.

El contenido en asfaltenos en las mezclas de productos petroquímicos se piensa que contribuyen a la formación de coque, a la desactivación de catalizadores y al deterioro de equipos. Por ello es importante eliminar estas fracciones antes de su procesado. El proceso ROSE [7] (Residuum Oil Supercritical Extraction) ha sido empleado para eliminar los asfaltenos de bitúmenes , aceites pesados y otros residuos de la industria petroquímica

J.L. Rose [66] estudió la extracción de bitúmenes utilizando etano supercrítico. Se observó en todos los casos que el producto obtenido estaba libre de asfaltenos. El intervalo de temperaturas y presiones estaba comprendido entre 35°C y 95 °C y entre 105 bar y 150 bar.

Deo [67] utilizó propano supercrítico a 97 °C en el intervalo de presiones entre 55 bar y 172 bar para recuperar fracciones ligeras de bitúmenes. Se obtuvo un aumento de la concentración de asfaltenos en el residuo de la extracción al aumentar la presión de operación.

El propano supercrítico fue también utilizado por Subramanian [68] para recuperar bitumen de diferentes productos petrolíferos (oil sands). Trabajó a presiones entre 50 y 170 bar y temperaturas comprendidas entre 70 y 150°C con rendimientos de hasta un 45 %.

Hwang [69] estudió la extracción de crudo de petróleo y el residuo de la destilación a vacío del crudo de petróleo utilizando dióxido de carbono supercrítico (24-38°C y 55-175 bar) y propano supercrítico (107-149°C y 55-175 bar). Los resultados indicaron que el aumento de la densidad proporciona un aumento en la cantidad extraída. Por otro lado, ambos disolventes presentaron un mayor grado de extracción en las proximidades de la temperatura crítica.

Park [70] utilizó n-hexano supercrítico ($T_c = 507.7$ K, $P_c = 3.01$ MPa) y subcrítico para fraccionar residuos pesados de petróleo (pitch) que son utilizados para la producción de materiales de alto contenido en carbono. Se observó un aumento de la selectividad hacia compuestos saturados al aumentar la presión.

Zhuang [71] y Hutchenson [72] estudiaron la extracción de productos pesados del petróleo (pitch fraction), de alto peso molecular (2000) y aromáticos (petroleum pitch) con tolueno supercrítico. Estos compuestos tienen importancia como precursores de las fibras de carbono. Edwards [73] utilizó tolueno supercrítico para fraccionar los residuos pesados del petróleo, mostrando el potencial de esta técnica para separarlos en diferentes fracciones (monómeros, dímeros, trímeros). En la Figura 1.6 se muestra una estructura representativa de estos residuos pesados.

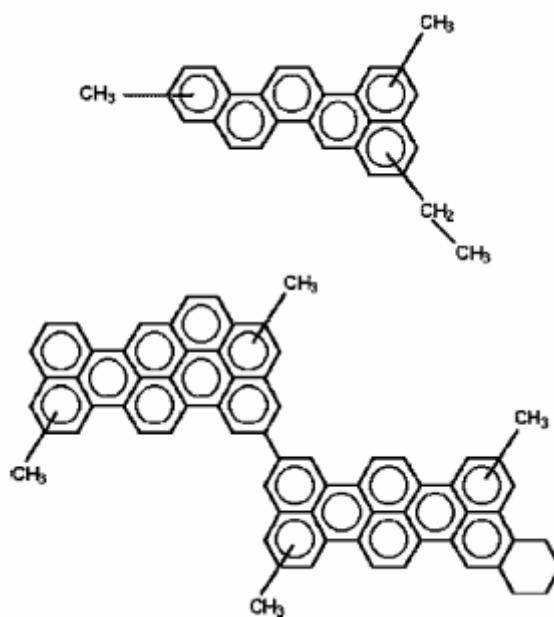


Figura 1.6. Estructura molecular representativa de los residuos pesados del petróleo (pitch fraction).

1.5. Mecanismos de reacción del kerogeno.

Los estudios anteriormente analizados permiten extraer las siguientes consecuencias de la interacción entre el fluido supercrítico y el disolvente de extracción.

Los mecanismos de descomposición del kerogeno aún no están muy claros, así como el papel que juegan los fluidos supercríticos. Sin embargo, se puede considerar que existen tres posibles comportamientos de fluido supercrítico.

- a) El fluido supercrítico puede extraer la materia orgánica que aparece y que se produce como consecuencia de la pirólisis del material.
- b) El fluido supercrítico puede extraer pequeñas moléculas orgánicas que se encuentran en la matriz del mineral y no están ligadas químicamente.
- c) El fluido supercrítico puede atacar la estructura del kerogeno.

En los dos primeros casos la conversión dependerá de la capacidad del fluido supercrítico para hacer solubles los productos de extracción. Por tanto, la densidad del fluido controlaría el rendimiento de la extracción. Sin embargo, puede ocurrir que los productos de extracción sean completamente solubles en el disolvente, en cuyo caso las condiciones de operación de la pirólisis controlarían el proceso de extracción. En este sentido la ventaja de los fluidos supercríticos sobre los procesos convencionales de pirólisis es la más rápida velocidad de transporte de la materia orgánica en la pizarra y la mayor capacidad para solubilizar el bitumen.

En el tercer caso la estructura del disolvente es de vital importancia. Esto solo ocurre con aquellos disolventes que pueden donar hidrógeno (por ejemplo la tetralina o los alcoholes) a la estructura del kerogeno. Estos compuestos estabilizan los radicales libres que se forman durante la pirólisis, evitando así la repolimerización a productos no extraíbles.

Un aumento en la temperatura produciría un incremento de la ruptura de la estructura del carbón, sin embargo disminuirá la densidad del fluido supercrítico y por tanto debería disminuir la solubilidad de los productos.

1.6. Solubilidad y equilibrio de fases de los productos de extracción.

Las referencias y estudios que tratan con la solubilidad del kerogeno de las pizarras bituminosas no son tan numerosos como los que existe para el carbón.

El kerogeno es insoluble en los disolventes orgánicos normales. Aunque la extracción con un equipo Soxhlet genera cierto grado de extracción, esta corresponde a materia orgánica ligeramente ligada a la estructura del kerogeno.

Diferentes autores han encontrado una correlación entre el grado de extracción para el carbón y el parámetro de solubilidad de Hildebrand [42,74]. El rendimiento aumenta con la temperatura crítica del fluido, con el parámetro de solubilidad en las condiciones experimentales y la densidad del fluido.

Vasilakos [74] discutió el efecto de las propiedades físico químicas de diferentes disolventes supercríticos en el rendimiento de la extracción del carbón. Así para la serie de n-parafinas a 400°C y una densidad de 2.75 mol/litro encontró un aumento lineal del rendimiento de extracción con el parámetro de solubilidad. Sin embargo, cuando comparó este comportamiento con el de la molécula de tolueno, obtuvo rendimientos de extracción mayores con esta última. Encontró un efecto significativo de la funcionalidad del disolvente sobre el grado de extracción, mucho más marcado con moléculas polares. Así para el caso de los n-alcoholes encontró un incremento en el rendimiento del rendimiento de extracción en comparación con las n-parafinas. Este comportamiento encuentra su justificación en la capacidad para ceder hidrógeno de los alcoholes.

Por encima de 400 – 450°C la estructura del kerogeno rompe de forma masiva como consecuencia de la temperatura. En este caso, las propiedades físicas del disolvente juegan un papel importante, por lo que al aumentar la densidad del fluido aumenta su capacidad para solubilizar la materia orgánica. De esta forma, aumenta la velocidad con la que los compuestos son extraídos de la matriz del mineral y se evitan las reacciones de recombinación que conducen a la formación del coque.

Se ha observado que diferentes compuestos como los alcoholes presentan un grado de extracción, para el caso del carbón, relativamente alto respecto al parámetro de solubilidad que presentan. Más acusado resulta este fenómeno para el caso de la tetralina, que presenta una muy alta conversión respecto al parámetro de solubilidad que tiene [41]. Este fenómeno se explica por la capacidad para donar hidrógeno que presentan este tipo de compuestos. En estos casos se trata más bien de un proceso de hidrogenación más que de un proceso de extracción supercrítica.

Generalmente un aumento de la presión produce un aumento de la conversión como consecuencia del aumento de la densidad y del parámetro de

solubilidad. Para el caso del carbón, Kershaw [41], encontró un máximo en la solubilidad para sistemas tolueno-carbón como función de la presión. Este autor da una posible explicación para este comportamiento. Al aumentar la presión aumenta el parámetro de solubilidad hasta que este se hace similar al de los compuestos de extracción y bajo estas condiciones se alcanza un máximo de extracción. A presiones superiores sigue aumentando el parámetro de solubilidad del disolvente perdiendo de este modo capacidad para disolver la materia orgánica.

La naturaleza del carbón (turba, lignito, hulla, antracita) influye de una forma muy acusada en el rendimiento de la extracción. Es por ello que la comparación de datos resulta difícil y más aún cuando se intenta comparar con las pizarras bituminosas.

Una introducción a la termodinámica de las complejas mezclas de hidrocarburos que aparecen en los petróleos se indica en el trabajo de Wiehe [75]. Sistemas similares a los descritos en dicho artículo pueden aparecer en los productos de extracción del carbón y de las pizarras bituminosas. Aunque en estos dos últimos casos el tipo de productos que se extrae está limitado por su solubilidad en el disolvente de extracción.

La solubilidad en un fluido supercrítico es máxima a temperaturas próximas a la temperatura crítica [76]. Sin embargo, se ha observado que el rendimiento de la extracción de los carbones aumenta con la temperatura. Esto es una consecuencia de que al aumentar la temperatura se produce un progresivo aumento de la pirólisis del material.

Para entender la termodinámica asociada a la extracción con fluidos supercríticos es necesario utilizar el concepto de solubilidad a altas presiones. Existen tres aproximaciones para modelar la solubilidad de los solutos en los fluidos supercríticos: un modelo basado en una ecuación de estado en donde el fluido supercrítico se considera como un gas a alta presión, un modelo basado en la densidad o una aproximación basada en el parámetro de solubilidad en donde el fluido supercrítico es tratado como un líquido. En el artículo de Higashi [77] se muestra un resumen de estos métodos.

El modelado basado en la ecuación de estado es el más ampliamente utilizado. Existen un gran número de ejemplos basados en las ecuaciones de

estado de Peng-Robinson y la de Soave-Redlich-Kwong [78-80]. Cuando se trabaja con una ecuación de estado se debe elegir la ecuación correcta además de elegir las reglas de mezcla a utilizar y determinar los parámetros asociados a los componentes puros. Una explicación detallada de los cálculos se encuentra en los libros de Prausnitz [81,82].

Las ecuaciones basadas en la densidad son el segundo tipo de ecuaciones utilizadas para modelar la solubilidad en condiciones supercríticas. Este modelo intenta explicar la dependencia lineal del logaritmo de la solubilidad y la densidad [83-86].

El uso de los parámetros de solubilidad para predecir la solubilidad es una tercera alternativa. Este modelo está basado en la teoría de la disolución regular y el coeficiente de actividad del soluto en la fase supercrítica se calcula utilizando la ecuación de Scatchard-Hildebrand [87].

En el trabajo de Schmitt [88] aparecen datos de solubilidad en condiciones supercríticas para diferentes solutos (naftaleno, 1,4-naftoquinona, y acridina) en cuatro fluidos supercríticos: dióxido de carbono, etano, clorotrifluorometano y fluoroforno. Los datos experimentales abarcan un intervalo entre 35°C y 55°C. Los cuatro fluidos supercríticos tienen similares temperaturas críticas.

En la Figura 1.7 se observa el efecto de la densidad del disolvente en la solubilidad del naftaleno. La solubilidad aumenta para todos los disolventes al aumentar la densidad del fluido. Las diferencias son debidas a la diferente interacción entre disolvente y soluto.

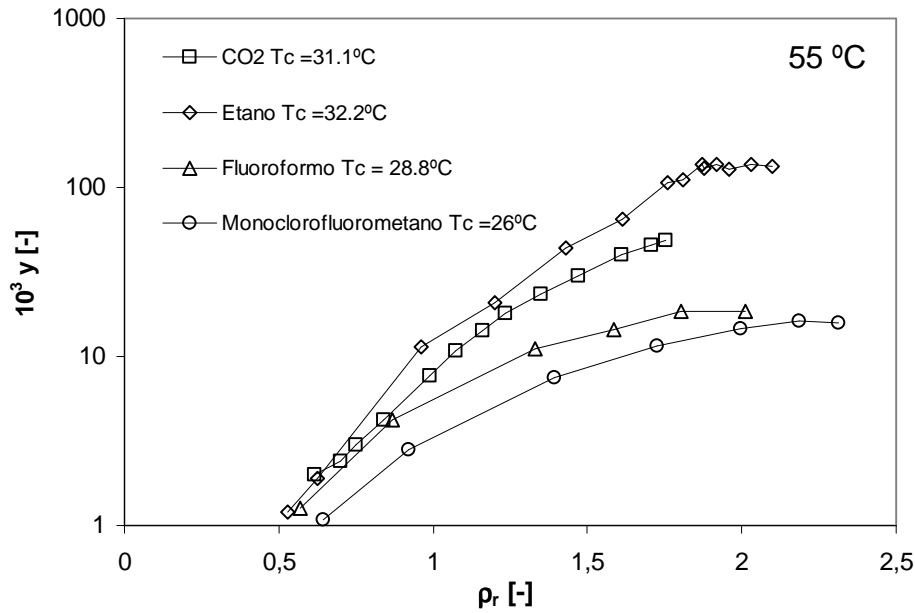


Figura 1.7. Solubilidad (fracción molar) del naftaleno en diferentes fluidos supercríticos como una función de la densidad reducida [88].

En la Figura 1.8 se observa el efecto de la densidad para diferentes temperaturas [88]. La solubilidad aumenta al aumentar la temperatura del fluido supercrítico.

En la Figura 1.9 se muestra el efecto de la presión sobre la solubilidad del naftaleno para diferentes fluidos supercríticos [88]. En todos los casos se observa que a $P_r > 4$ la solubilidad no cambia con el aumento de la presión. Para presiones reducidas comprendidas entre 1 y 2 se produce el mayor cambio en la solubilidad. Las diferencias entre los distintos disolventes son debidas a la diferente afinidad química del disolvente por el soluto.

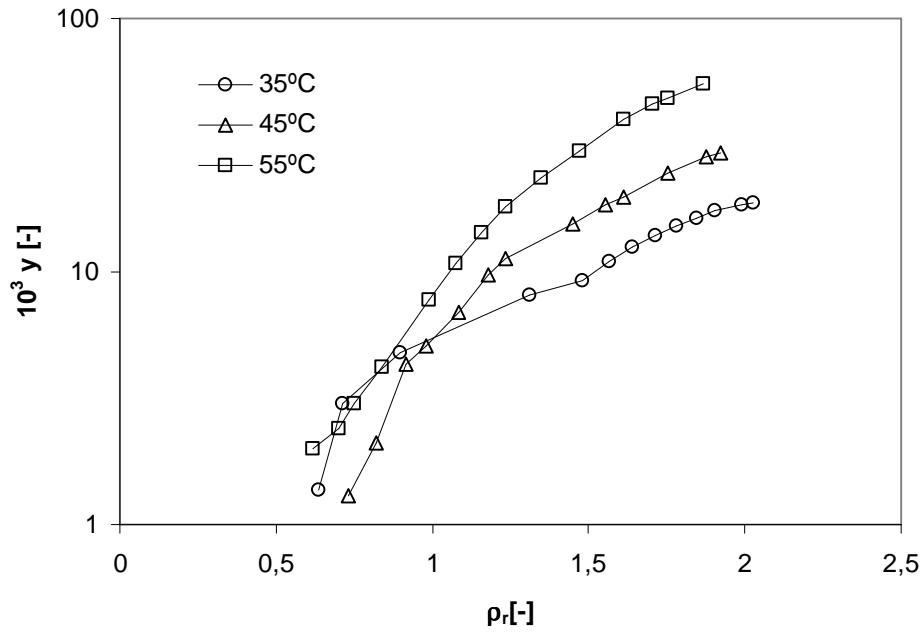


Figura 1.8. Solubilidad (fracción molar) del naftaleno en CO₂ para diferentes temperaturas como una función de la densidad reducida [88].

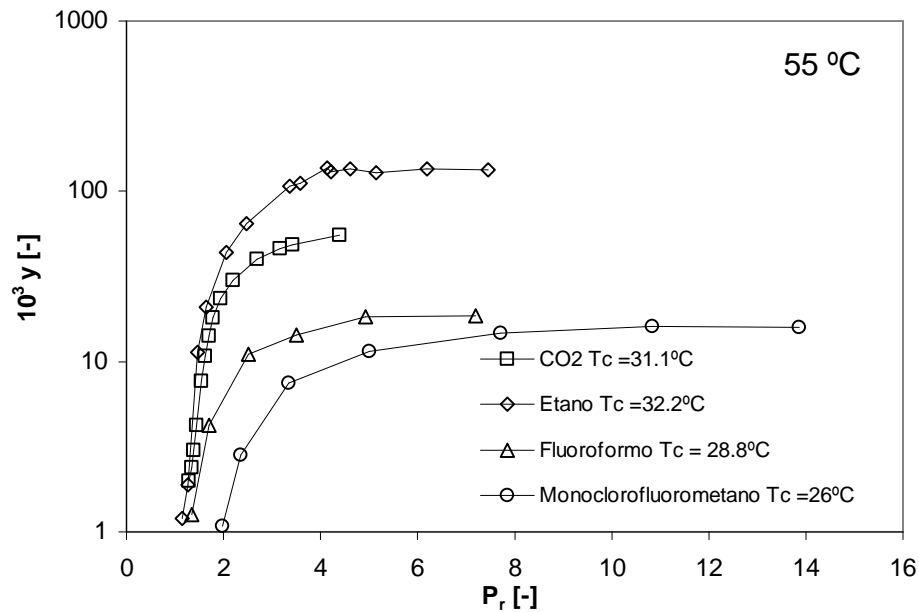


Figura 1.9. Solubilidad (fracción molar) del naftaleno en diferentes fluidos supercríticos como una función de la presión reducida [88].

Liu [89] determinó la solubilidad de una mezcla de fenantreno y naftaleno en CO_2 supercrítico y en CHF_3 supercrítico a 35°C sobre un amplio intervalo de presiones supercríticas. Observó un aumento de la solubilidad de tanto el fenantreno como del naftaleno en comparación con la solubilidad de ambos compuestos en CO_2 supercrítico en un sistema binario. Este fenómeno es debido a que cada uno de los solutos incrementa la capacidad para disolver del otro. En la Figura 1.10 se muestran los datos para la selectividad, la cual resulta superior para el fluoruro de carbono. Se observa que la selectividad disminuye con la presión reducida del fluido supercrítico.

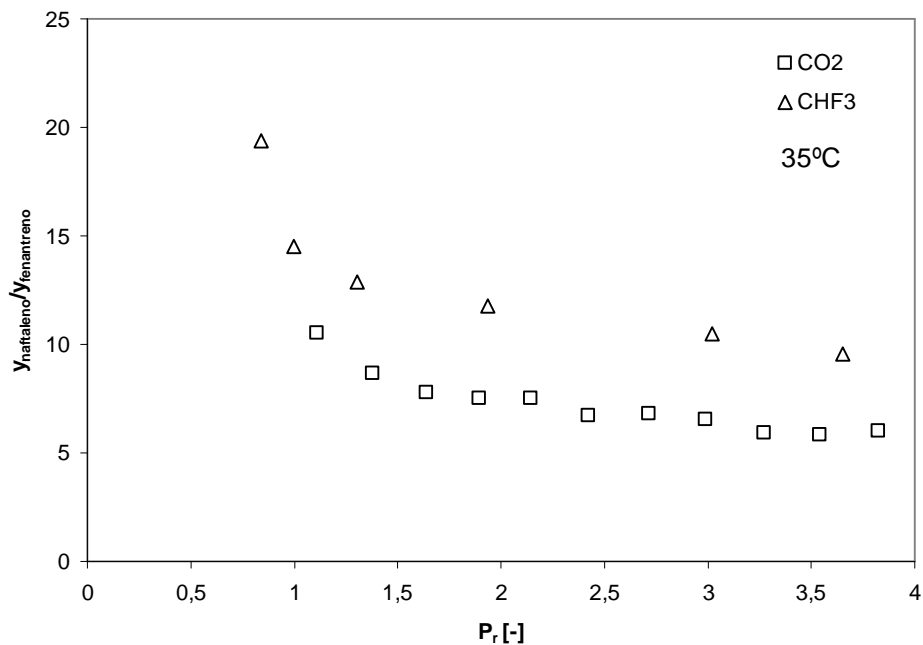


Figura 1.10. Relación entre la fracción molar de naftaleno y la fracción molar de fenantreno en CO_2 supercrítico y en CHF_3 supercrítico [89].

Hasta el momento de redactar este trabajo no se ha encontrado ningún modelo en el que se correlacionen las propiedades de equilibrio de fases de los productos de extracción de las pizarras bituminosas. Existe un mayor número de referencias para productos derivados del petróleo y de la liquefacción del carbón.

Algunos autores han intentado correlacionar la solubilidad de los productos de liquefacción del carbón en disolventes supercríticos utilizando una ecuación de estado. Iwai [90] utilizó la ecuación de estado cúbica de Yu para predecir la solubilidad de los compuestos de liquefacción en etano y etileno supercrítico. Este autor encontró que los parámetros de interacción binarios que aparecen en las ecuaciones de reglas de mezcla podrían expresarse a partir de las propiedades de componente puro. Usando esta aproximación encontraron que la solubilidad de los productos de liquefacción en etano y etileno se puede predecir con una exactitud adecuada.

En el trabajo de Bolaños [91] se midieron las composiciones de equilibrio de fases para mezclas de tolueno supercrítico y residuos pesados de petróleo (petroleum pitch) a temperaturas de 325 y 376 °C y presiones desde 46 a 155 bares. Los datos experimentales fueron correlacionados utilizando la ecuación de estado de SAFT (Statistical Associated Fluid Theory). Para ello utilizó los conceptos de la termodinámica continua para generar una mezcla de pseudocomponentes a partir de la distribución de peso molecular de la mezcla. La principal idea de la termodinámica continua consiste en utilizar una distribución continua en vez de la fracción molar o en peso de la composición de la mezcla. Se obtuvieron parámetros de interacción binarios a partir de los datos de composición en las dos fases que se generaron. Estos parámetros de interacción fueron sólo una función del peso molecular y no dependieron de la temperatura para el intervalo de temperaturas estudiado.

Subramania [68] utilizó un modelo de pseudocomponentes para representar la solubilidad de dos bitúmenes en propano supercrítico haciendo uso de la ecuación de estado de Peng-Robinson. Las propiedades críticas de los pseudocomponentes se obtuvieron utilizando las reglas de mezcla de Lee-Kesler. El modelo se ajustó de forma satisfactoria a los datos experimentales.

1.7 Procesos actuales de extracción de las pizarras bituminosas.

En el momento actual existen diferentes procesos para producir combustibles y productos químicos a partir de las pizarras bituminosas. Muchos de estos procesos se desarrollaron y probaron a nivel de planta piloto en los años 70 y 80. Interesantes resúmenes de la tecnología se encuentran en [1, 4, 5,6]. En las siguientes líneas se resume el estado actual de la tecnología a partir de los años 90 y las perspectivas futuras de desarrollo.

Existen dos formas de llevar a cabo el “retorting” de las pizarras. Los procesos convencionales, los cuales se basan en el laboreo del mineral bien en superficie o en galería, transporte de la pizarra a la fábrica, pirólisis y recuperación de los productos de extracción, procesado del crudo de pizarra y eliminación de la pizarra agotada.

Y por otro lado, los procesos in-situ en donde se introduce calor en el kerogeno que se encuentra en el yacimiento. Para este tipo de proceso existen dos tipos de aproximaciones. Aquellos que son realmente in-situ, en los cuales el mineral no es modificado en el estrato donde se encuentra y aquellos en los que se generan huecos en la estructura del mineral.

Trabajos de mina.

La extracción de carbón en minas a cielo abierto es una tecnología bien conocida. Un informe de la Agencia de la Energía de los Estados Unidos [5,6] indica que los precios de extracción a gran escala de mineral son inferiores a 1 \$ USA (2002) por tonelada métrica.

La extracción en galería resulta más cara, pero estos costes pueden ser cubiertos por la posibilidad de acceder a los estratos más ricos.

En la actualidad, en todos estos procesos se están reduciendo los costes de extracción y transporte del mineral hasta las plantas de extracción.

Pirólisis (retorting).

Durante los años 80 se probaron muchos procesos en planta piloto y semi- comercial para llevar a cabo la pirólisis de las pizarras bituminosas. El objetivo era producir la máxima cantidad de productos de extracción, con una alta eficiencia energética y bajos tiempos de residencia.

TOSCO, Paraho y Exxon construyeron grandes plantas piloto para probar nuevos procesos. UNOCAL operó una planta a escala comercial. Detallada información sobre estos procesos se encuentra en [4,5,6].

La tecnología ATP (Alberta Taciuk Processor) es la tecnología de retorting que más se está utilizando hoy en día [5,6]. El proceso ATP fue diseñado originalmente para extraer bitumen de arenas bituminosas (sand oils), combina el uso de la recirculación de gases y el calentamiento directo e indirecto de los sólidos en un horno rotatorio. El proceso es energéticamente autosuficiente, llevándose a cabo al mismo tiempo retorting y combustión. Parte de la pizarra procesada se recircula a la sección de retorting, mezclándose con la alimentación y suministrando el calor necesario para la pirólisis por contacto directo sólido-sólido. Esta tecnología se utiliza actualmente en Estonia. En Australia se operó entre 1998 y el 2004 un horno de retorting con esta tecnología. Un esquema del horno de retorting se muestra en la Figura 1.11.

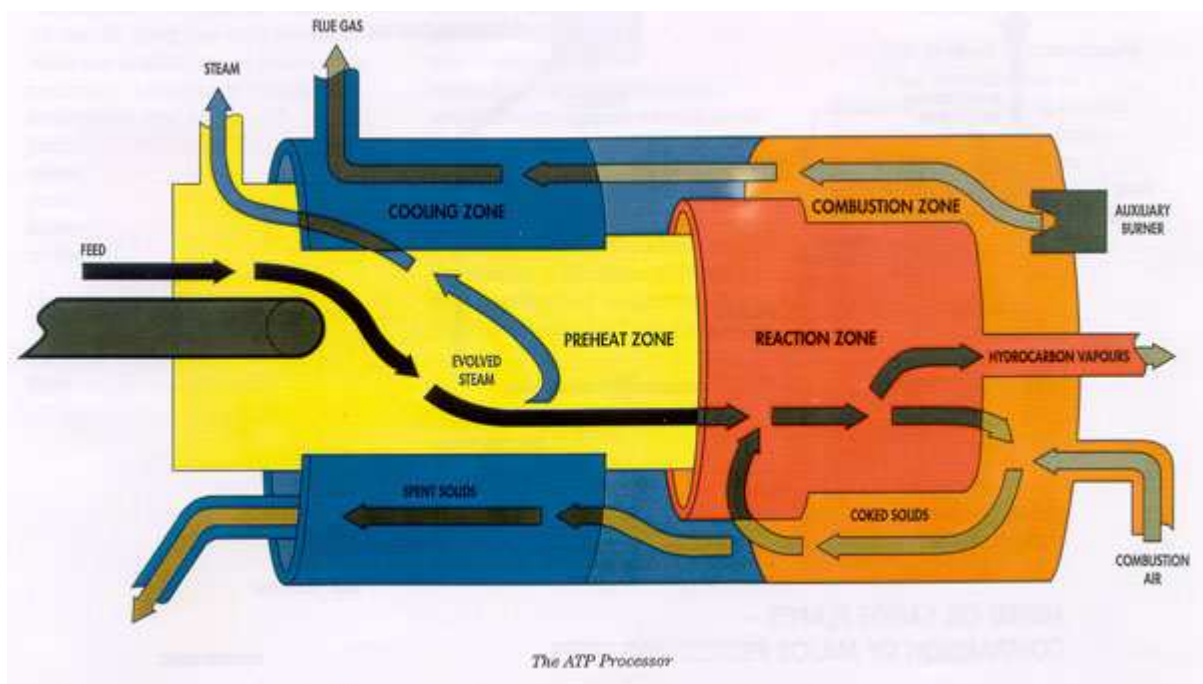
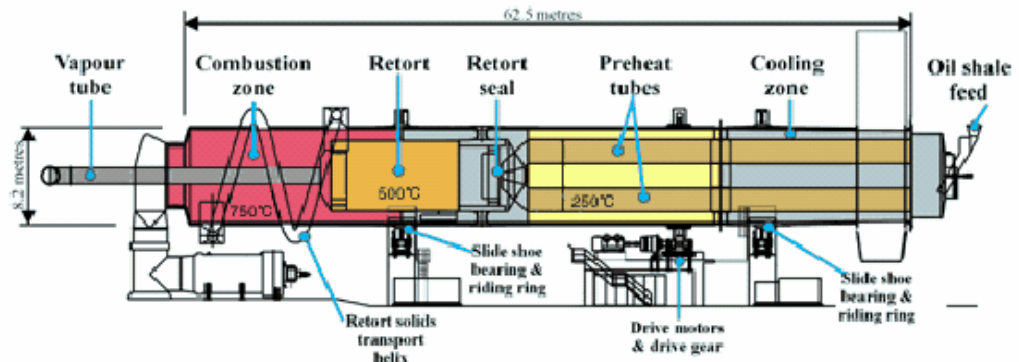


Figura 1.11. Esquema de un horno de retorting del proceso ATP [6].

Procesado in-situ

Shell ha desarrollado una nueva patente conocida como proceso ICP. En ella el calentamiento de las pizarras se debe realizar durante años para convertir el kerogeno en hidrocarburos ligeros y crudo de pizarra que son posteriormente recuperados y procesados. El proceso, que se ilustra en las Figuras 1.12 y 1.13, necesita del aporte de energía eléctrica o calentadores de gas en pozos perforados verticalmente. Esta tecnología permite controlar el frente de calentamiento de la pizarra y el lento calentamiento que se produce permite obtener productos que requieren menor procesamiento que los obtenidos por otras técnicas. Por otro lado, el proceso reduce significativamente el impacto medioambiental que producen otras técnicas en las que el mineral debe ser extraído. Shell esta operando actualmente una planta de demostración en Colorado (Estados Unidos).

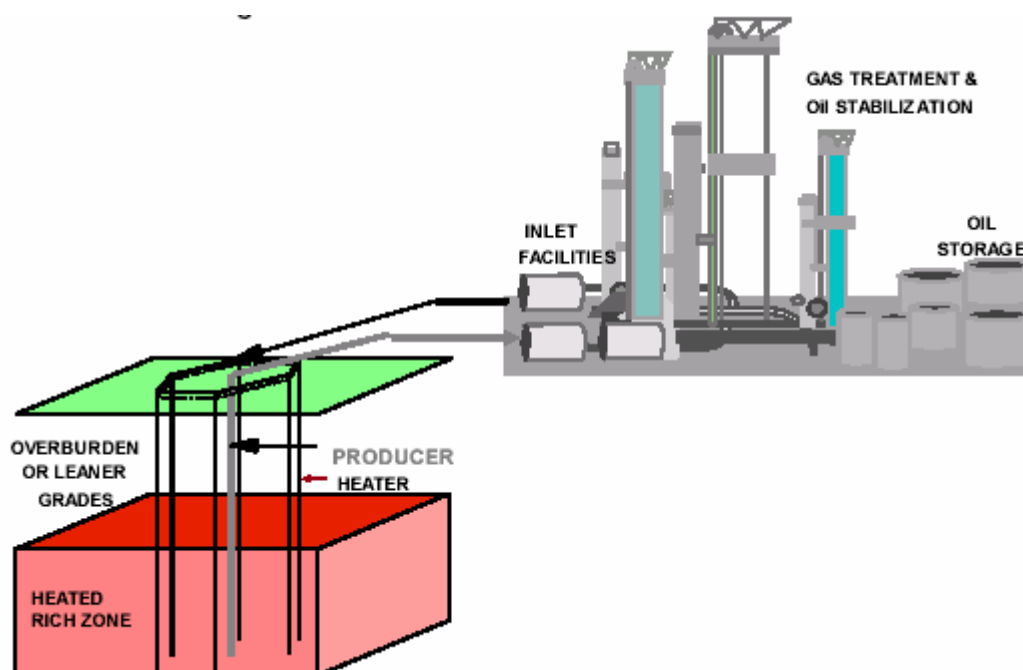


Figura 1.12. Producción de crudo de pizarras con la tecnología ICP [6].

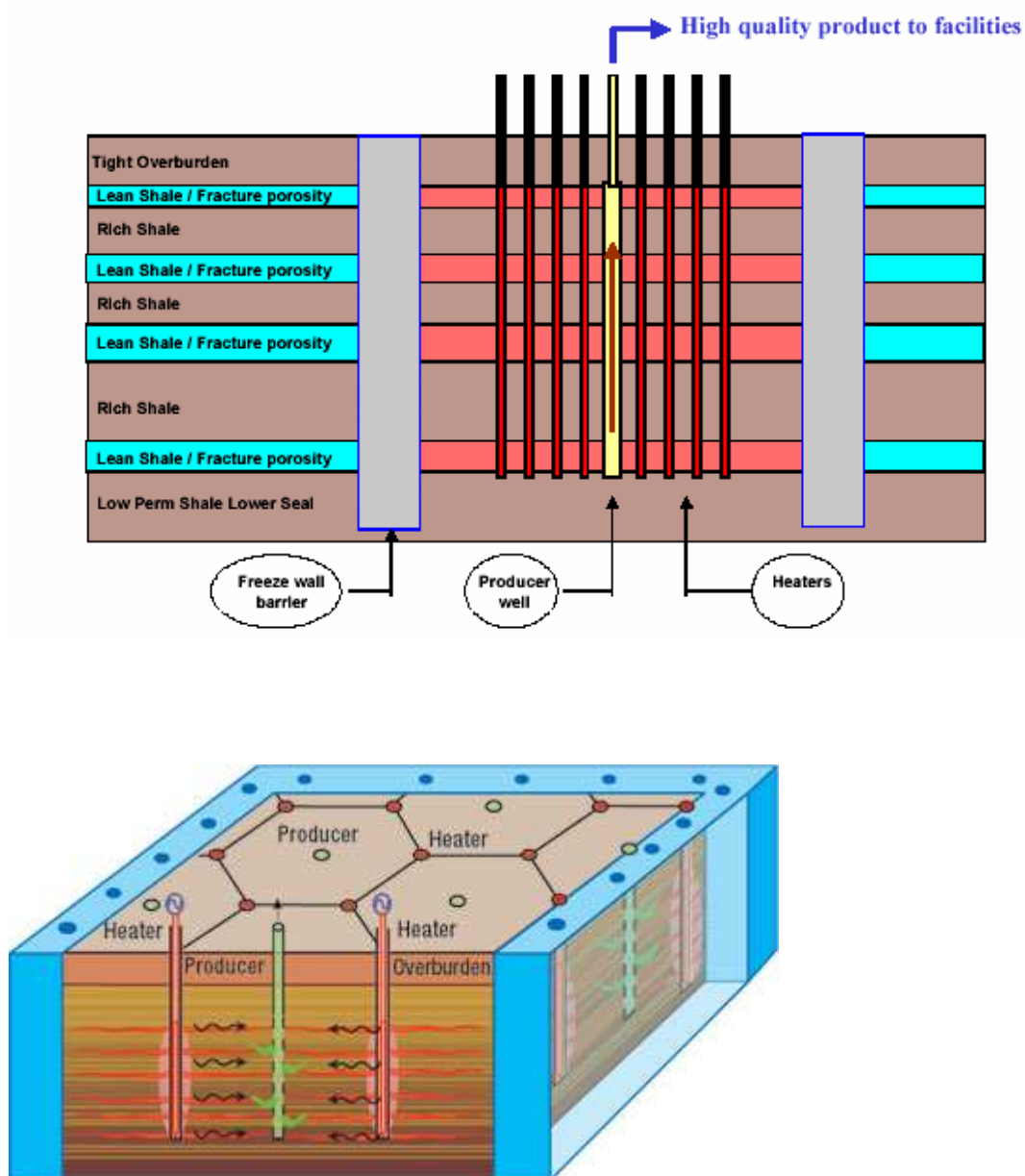


Figura 1.13. Características de la tecnología ICP [6].

El proceso ICP consiste en acelerar los procesos naturales de transformación de la materia orgánica. Se generan in situ temperaturas próximas a 350°C con resistencias eléctricas durante un periodo entre 3 y 4 años. Aunque el proceso es muy intensivo desde el punto de vista energético, se ha observado que por cada unidad de energía que se utiliza para calentar se

recuperan aproximadamente 3,5 unidades de energía en forma de hidrocarburos.

Las investigaciones actuales están encaminadas a minimizar las reacciones que generan coque y productos volátiles. En este sentido las extracciones realizadas con fluidos supercríticos a temperaturas moderadas constituyen una alternativa poco estudiada.

En la Tabla 1.3 se esquematiza el estado actual de la tecnología de extracción de crudo de pizarras con los principales avances.

Tabla 1.3. Principales avances en la tecnología de extracción de las pizarras bituminosas [5,6].

Etapa	Tipo de Proceso	Avances	Estado actual
Mina	A cielo abierto	Pequeños avances para reducir costes	Escala comercial
	En el pozo	Trabajos en galería	Escala comercial
Retorting	Convencional	Pre calentamiento de las pizarras aumenta los rendimientos de gas y líquidos, se extraen productos intermedios antes de la pirólisis a alta temperatura. La combustión de los residuos de carbón de la pizarra pirolizada genera la energía necesaria para el proceso.	Demostrado a escala piloto con el proceso ATP.
	In-Situ	El calentamiento lento aumenta la cantidad de aceite producida así como el rendimiento a hidrocarburos gaseosos y su calidad. Esta tecnología permite recuperar las pizarras que se encuentran en yacimientos profundos. Mejor control del foco de calor utilizando calentadores y contrapresión.	Probado con la tecnología Shell ICP
	Nuevos procesos	Extracción supercrítica Velocidades altas de calentamiento Uso de hidrógeno y compuestos que transfieren hidrógeno.	Investigación
Procesado	Valor añadido al crudo de pizarra.	Separación de los compuestos nitrogenados para su uso en la producción de químicos.	Investigación

Procesado del crudo de pizarra.

El tipo de proceso utilizado y el tipo de pizarra influyen en la composición del crudo de pizarras. El esquema de separaciones en una planta industrial puede seguir las prácticas habituales en la industria petrolera.

Akar [92] describe un posible esquema basado en la extracción líquido-líquido. Este esquema está pensado para un crudo de pizarra procedente de la pirólisis. Asimismo en los informes del U.S. Department of Energy [5,6] se establece que el proceso de extracción líquido-líquido resulta ser el más atractivo económicamente. En la Figura 1.14 se esquematiza el proceso de extracción líquido-líquido. Los compuestos que contienen heteroátomos son extraídos y procesados para obtener productos químicos comercializables: agroquímicos, detergentes, polímeros, disolventes y otros productos industriales. Los productos para tratamiento en refinería suelen presentar un alto contenido en ceras, aunque esto depende de la pizarra de origen. Se pueden utilizar para producir combustibles diesel o para aviación. Asimismo, se pueden utilizar en los procesos de cracking catalítico para producir gasolinas.

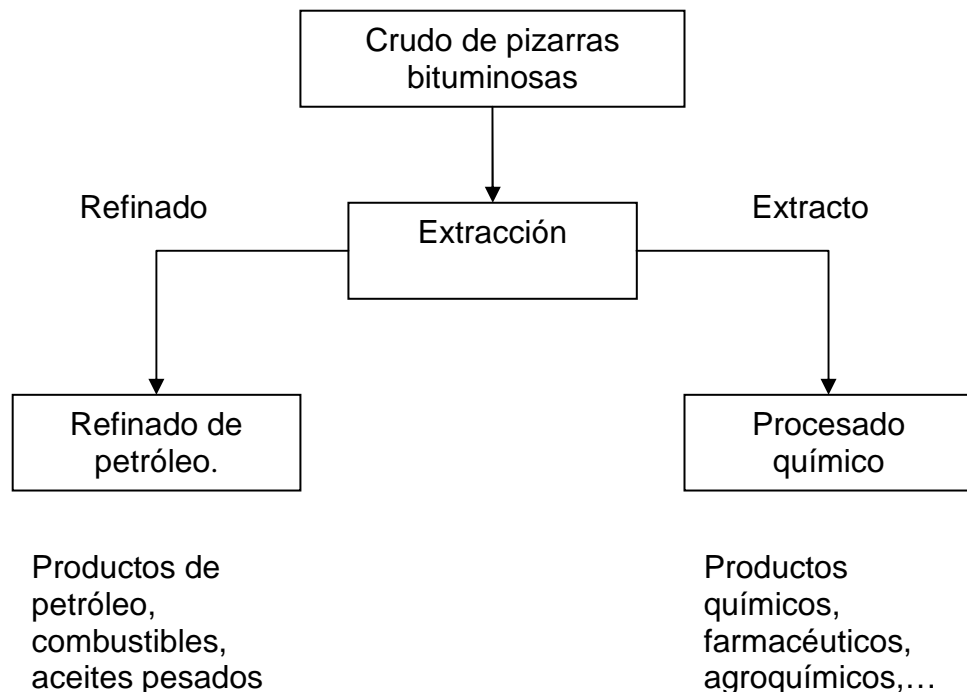


Figura 1.14. Procesado del crudo de pizarra.

Los productos y subproductos de las pizarras bituminosas dependen de las características de la pizarra bituminosa y de la tecnología utilizada para la extracción.

El trabajo de Taulbee [93] analiza el mercado de los subproductos derivados de las pizarras bituminosas americanas en la zona este del país. Partiendo de la tecnología KENTORT II (proceso de retorting) analiza el rendimiento del proceso y la capacidad de producción de diferentes subproductos.

En la Tabla 1.4 se indica la proporción de gases obtenida. En este estudio se partió de pizarras de la zona este de Estados Unidos con un contenido medio de 11.8 % en peso de carbono. El rendimiento medio con la tecnología anteriormente indicada fue de 58 litros de bitumen / tonelada de mineral.

Tabla 1.4. Gases comercializados tecnología KENTORT II [93].

Compuesto	kg/ tonelada de pizarra bituminosa
Hidrógeno	0.35
Metano	2.8
Etileno	0.6
Etano	1.3
Propileno	1.9
Butano	0.6
Amoniaco	0.5

Los datos correspondientes a la fracción líquida que se recupera y que se comercializó se indican en la Tabla 1.5.

Tabla 1.5. Fracción de compuestos líquidos KENTORT II [93].

Compuestos	Kg/ tonelada de pizarra
Ciclohexano	0.22
Hexano	0.65
Benceno	0.45
Tolueno	0.60
Xilenos	1.10
Etil benceno	0.25
C ₆ -C ₁₀ alfa-olefinas	2.30

En el artículo de Taulbee [93] no se indica nada sobre el aprovechamiento de los compuestos que contienen oxígeno, nitrógeno y azufre (fenoles, aminas, anilinas, mercaptanos, tiofenos).

Se indica que la opción económica más viable para las fracciones más pesadas en su posterior comercialización es su uso como asfaltos o modificadores de asfaltos. Un potencial mercado es el de la producción de fibras de carbono usando como precursores asfaltos de crudo de pizarra. Hasta ahora, para su producción se había utilizado el crudo de petróleo como materia prima.

En cuanto al aprovechamiento de los sólidos Taulbee indica que resultaría atractiva la recuperación de ciertos elementos como el Al, Fe, K, Mg, Co, Cr, Ni y V. El S es el elemento que resultaría más atractivo desde el punto de vista económico pero la mayor parte del mismo es liberado como H₂S durante el proceso.

La pizarra después de la extracción podría utilizarse en la producción de ladrillos, pero un elevado contenido en materia orgánica así como la presencia de azufre desaconsejan su uso. La industria cementera mundial ha utilizado y utiliza ampliamente las pizarras bituminosas. Por un lado proporcionan energía, la cual es necesaria para el proceso, y por otro lado los óxidos que forman parte del cemento.

Las pizarras bituminosas son una fuente potencial de carbones activados. Los carbones activados tienen una superficie específica en el intervalo entre 800 -1500 m²/g. Taulbee [93] indica la posibilidad de producir carbones activados a partir de las pizarras bituminosas procedentes de la pirólisis con superficies de hasta 400 m²/g.

1.8. Conclusiones.

La estructura del kerogeno rompe a altas temperaturas como consecuencia de los fenómenos de pirólisis. A temperaturas comprendidas entre 350°C y 500°C se descompone de forma masiva generando una gran cantidad de productos de extracción. Sin embargo, a temperaturas superiores a 400°C aparecen reacciones de recombinación de la materia orgánica que producen la formación de coque, lo cual no resulta deseable, puesto que disminuye el rendimiento de materia orgánica recuperada.

Los fluidos supercríticos pueden disolver la materia orgánica que se genera en el proceso de pirólisis y facilitar su recuperación. Por tanto, el intervalo de selección de los disolventes para extracción debe pertenecer a aquellos disolventes cuyas temperaturas críticas estén comprendidas en el intervalo entre 250 °C y 400 °C. El uso de disolventes que pueden transferir hidrógeno a la estructura incrementa el rendimiento de extracción. Por ello, el uso de mezclas que contengan disolventes capaces de donar hidrógeno con disolventes con una gran capacidad para solubilizar la materia orgánica se presenta como una solución para incrementar el rendimiento sin incrementar la temperatura.

Hasta la fecha se han desarrollado muy poco los procesos de extracción de las pizarras bituminosas basados en el uso de disolventes en condiciones supercríticas a temperaturas moderadas, inferiores a 400°C. Sin embargo, gran parte de los conocimientos desarrollados para la extracción supercrítica del carbón pueden aplicarse al desarrollo de una tecnología similar para las

pizarras bituminosas. La gran ventaja de las pizarras bituminosas sobre el carbón es su menor contenido en oxígeno y en otros heteroátomos.

1. 9. Bibliografía.

1 - [1] H. Weiss. "Oil Shale". Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. 2002.

1 - [2] B. Durand. "Kerogen Insoluble Organic Matter in Sedimentary Rocks", Editions Technip. Paris, 1980.

1 - [3] L. Aguirre Prado. "Pizarras Bituminosas". Temas Españoles. Nº 180. 1955.

1 - [4] NITS. "An Assessment of Oil Shale Technology". 1990.

1 - [5] U. S. Department of Energy. "Strategic Significance of America's Oil Shale Resource. Volume I. Assessment of Strategic Issues 2004".

1 - [6] U. S. Department of Energy. "Strategic Significance of America's Oil Shale Resource. Volume II. Oil Shale Resources Technology and Economics. 2004".

1 - [7] J.G. Speight. "The Chemistry and Technology of Petroleum". Second Edition. Marcel Dekker, New York, 1991.

1 - [8] J. W. Larsen and Shang Li. "An initial comparison of the interactions of Type I and Type II kerogens with organic liquids". Organic Geochemistry 1997, 26, 5/6, 305-309.

1 - [9] M.A. Bastow. "Optimization of Kinetic Parameters for Thermal Degradation of Kerogen: A Pascal Program". *Computers & Geosciences* 21, 9, 1015-1029, 1995.

1 - [10] J.C. del Río, F. Martín, F.J. González-Villa and T. Verdejo. "Chemical structural investigation of asphaltenes and kerogens by pyrolysis-methylation". *Org. Geochem.* Vol 23. 11/12, 1009-1022, 1995.

1 - [11] A.G. Borrego et al. "Comparative petrographic and geochemical study of Puertollano oil shale kerogens". *Org. Geochem* 24, 3, 309-321, (1996).

1 - [12] A.G. Borrego, C.G. Blanco and W. Püttmann. "Geochemical significance of the aromatic hydrocarbon distribution in the bitumens of the Puertollano oil shales, Spain". *Org. Geochem.* Vol 26. 3 / 4, 219-228, (1997).

1 - [13] A.G. Borrego, P. Bernard and C.G. Blanco. "Aliphatic hydrocarbons in the bitumens of the Puertollano oil shales". *Applied Geochemistry* 14 (1999) 1049-1062.

1 - [14] A.G. Borrego et al. "Chromatographic study of Spanish shale oils". *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 58-59, 285-297, (2001).

1 - [15] A. Jiménez, R. Martínez-Tarazona, I. Suárez-Ruiz. "Paleoenvironmental conditions of Puertollano coals (Spain): petrological and geochemical study". *International Journal of Coal Geology* 41 (1999) 189-211.

1 - [16] A. Alstuey, A. Jiménez, F. Plana, X. Querol and I. Suárez-Ruiz. "Geochemistry, mineralogy and technological properties of the main Stephanian (Carboniferous) coal seams from the Puertollano Basin, Spain". *International Journal of Coal Geology* 45 (2001) 247-256.

1 - [17] A. Karabakan, Y. Yürüm. "Effect of the mineral matrix in the reactions of the oil shales. 1. Pyrolysis reactions Turkish Göynük and US Green River Oil Shale". *Fuel* 1998, 77, 12, 1303- 1309.

1 - [18] M.A. Galan and J.M. Smith. "Pyrolysis of Oil Shale- Experimental Study of Transport Effects". AIChE Journal 29, 604 -614, 1983.

1 - [19] Zhenglu Pan, H.Y. Feng and J.M. Smith. "Rates of Pyrolysis of Colorado Oil Shale". AIChE Journal Vol 31, 721-728, 1985.

1 - [20] M.C. Torrente, M.A. Galan. "Kinetics of the thermal decomposition of oil shale from Puertollano (Spain)". Fuel 80, 327-334, (2001).

1 - [21] J.M. Nazzal . "Influence of heating rate on pyrolysis of Jordan oil shale". Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 62, 225-238, (2002).

1 - [22] N. Olucku, J. Yanik, M. Saglam, M. Yuksel ."Liquefaction of beypazari oil shale by pyrolysis". Journal of Analytical and Applied Pyrolysis.64, 29-41, (2002).

1 - [23] P. T. Willians, N. Ahmad. "Investigation of oil shale pyrolysis processing conditions using thermogravimetric analysis". Applied Energy 66, 113-133, (2002).

1 - [24] L. Shuyuan, Y. Changtao . "Study of pyrolysis kinetics of oil shale". Fuel 82, 337-342, (2003).

1 - [25] R. J Quann ,S.B. Jaffe. "Building useful models of complex reaction systems in petroleum refining". Chemical Engineering Science, 51, 10, 1615-1635 (1996).

1 - [26] F. Yucelen, J.M. Smith, N. Wakao. "Kerogen Decomposition at Subpyrolysis Temperatures". AIChE Journal 32, 607-615, 1985.

1 - [27] L. Ballice, J.W. Larsen. "Changes in the cross-link density of Goynuk oil shale (Turkey) on pyrolysis". Fuel 82, 1305 – 1310, 2003.

1 - [28] J.M.L. Penninger, M. Radosz, M.A. McHugh, V.J. Krukoni. "Supercritical Fluid Technology". Process Technology Proceedings, 3. Elsevier 1985.

1 - [29] W.E. Rudzinski, T.M. Aminabhavi. "A Review on Extraction and Identification of Crude Oil and Related Products Using Supercritical Fluid Technology". *Energy & Fuels* 2000, 14, 464 – 475 .

1 - [30] Y. Yürüm, R. Kramer, M. Levy. "Thermochemical Reactions in Subcritical and Supercritical Interaction between Mishor Rotem Oil Shale and Toluene". *Thermochimica Acta* 1986, 105, 51 - 63.

1 - [31] J. Triday ,J.M. Smith. "Dynamic Behaviour of Supercritical Extraction of Kerogen from Shale". *AIChE. Journal*, 35 (6), 951 (1989).

1 - [32] K. El harfi, C. Bennouna, A. Mokhlisse, M. Ben, L. Léeme, J. Joffre, A. Ambles. "Supercritical fluid extraction of Moroccan (Timahdit) oil shale with water". *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 1999, 50, 163 – 174.

1 - [33] H. Hu, J. Zhang, S. Guo, G. Chen. "Extraction of Huadian oil shale with water in sub- and supercritical states". *Fuel* 199, 78, 645 -651.

1 - [34] O. M. Ogunsola, N. Berkowitz. "Extraction of oil shales with sub- and near critical water". *Fuel Processing Technonoly* 1995, 45, 95 – 107.

1 - [35] M.Koel, S. Ljovin, K. Hollis, J.Rubin. "Using neoteric solvents in oil shale studies". *Pure Appl. Chem.* 73, 1, 153 – 159, 2001.

1 - [36] A. Marzec. "Towards an understanding of the coal structure: a review". *Fuel Processing Technology* 77-78 (2002) 25 -32.

1 - [37] Ronald W.T. Wilkins, Simon C. George. "Coal as a source rock for oil: a review". *International Journal of Coal Geology* 50 (2002) 317-361.

1 - [38]. "Coal". *Ullmann´s Enciclopedia of Industrial Chemistry*. 2002.

1 - [39] K. Miura. "Mild Conversion of coal for producing valuable chemicals". *Fuel Processing Technology* 62 (2000) 119 – 135.

1 - [40] T. Adschiri, S. Abe and K. Arai. "Mechanism of Supercritical Fluid Extracion of Coal". *Journal of Chemical Engineering of Japan* 1991; 24 (6): 715-720.

1 - [41] J.R. Kershaw. "Supercritical Fluids in Coal Processing". *The Journal of Supercritical Fluids* 1989, 2, 35 – 45.

1 - [42] J.R. Kershaw. "Comments on the role of the solvent in supercritical fluid extraction of coal". *Fuel* (76), 5, 453-454, 1997.

1 - [43] M. Canel, P. Missal. "Extraction of solid fuels with sub- and supercritical water". *Fuel* 1994, 73, 11, 1176- 1184.

1 - [44] T. Wang, X. Zhu. "Conversion and Kinetics of the Oxidation of Coal in Supercritical Water". *Energy & Fuels* 2004, 18, 1569 – 1572.

1 - [45] N. Kashimura, J. Hayashi, T. Chiba. "Degradation of a Victorian brown coal in sub-critical water". *Fuel* 2004, 83, 353 – 358.

1 - [46] T. Adschiri, T. Sato, H. Shibuichi, Z. Fang, S. Okazaki, K. Arai . "Extraction of Taiheiyo coal with supercritical water – HCOOH mixture". *Fuel* 2000, 79, 243 – 248.

1 - [47] T. M. Aida, T. Sato, G. Sekiguchi, T. Adschiri, K. Arai. "Extraction of Taiheiyo coal with supercritical water-phenol mixtures". *Fuel* 2002, 81, 1453 – 1461.

1 - [48] T. Wang, X. Zhu. "Conversion and Kinetics of the Oxidation of Coal in Supercritical Water". *Energy & Fuels* 2004, 18, 1569 – 1572.

1 - [49] S. Meffe, A. Perkson, O. Trass. "Coal beneficiation and organic sulfur removal". *Fuel* 1996, 75, 1, 25 – 30.

1 - [50] W. Li, S. Guo. "The Variation of Sulfur Forms in Supercritical Desulfurization of Coal with Ethanol". *Fuel Science & Technology International* 1996, 14,5, 651- 667.

1 - [51] A. K. Sunol. G. H. Beyer. "Mechanism of Supercritical Extraction of Coal". *Ind. Eng. Chem. Res.* 1990, 29, 842 – 849.

1 - [52] J.R. Kershaw, P.J. Smart. "Extraction of Coal-Tar Pitch with Supercritical Toluene". *The Journal of Supercritical Fluids*, 1993, 6, 155 – 163.

1 - [53] M. Erol, B. Demirel, T. Togrul, A. Camili. "Separation of organic matter from asphaltite with supercritical fluid mixtures". *Fuel Processing Technology* 1995, 41, 199 – 206.

1 - [54] Z. Aktas, A. Olcay. "Supercritical toluene extraction of a reduced Turkish lignite". *Fuel Processing Technology* 1996, 48, 61 – 72.

1 - [55] D. Pehlivan, M. Gürkahraman, V. Pamuk. "Extraction Kinetics of Coals at Subcritical and Supercritical Conditions". *Fuel Science & Technology Int'l* 1996, 14, 8, 1097 – 1110.

1 - [56] D. Pehlivan, M. Gürkahraman, V. Pamuk. "Dissolution of Coals near Critical Conditions". *Fuel Science & Technology Int'l* 1996, 14, 7, 925 – 937.

1 - [57] E.S. Vayisoglu, K. D. Bartle, N.G. Erbatur, B. Frere, C.E. Snape, O. Erbatur. "Chemical composition of SCG extracts obtained from coal and maceral concentrates". *Fuel Processing Technology* 1996, 46, 99 – 115.

1 - [58] Q.Yuan, Q. Zhang, H. Hu, S. Guo. "Investigation of extracts of coal by supercritical extraction". *Fuel* 1998, 77, 11, 1237 -1241.

1 - [59] M. Poot, R.C. Everson. "Extraction of coal-tar pitches with toluene near the critical point: gasification and coal hydrogenation pitches". *Fuel* 1999, 78, 1017 – 1025.

1 - [60] S.J.M. Butala, J.C. Medina, R.J. Hulse, C.H. Bartholomew, M.L. Lee. "Pressurized fluid extraction of coal". *Fuel* 2000, 79, 1657 – 1664.

1 - [61] K. Miura, M. Shimada, K. Mae, H. Yoo Sock. "Extraction of coal below 350°C in flowing non-polar solvent". *Fuel* 80 (2001) 1573-1582.

1 - [62] W.Chen and F. Kazimi. "Coal liquefaction with supercritical ammonia and amines". J.M.L. Penninger, M. Radosz, M.A. McHugh, V.J. Krukoni. *Supercritical Fluid Technology. Process Technology Proceedings*, 3. Elsevier 1985.

1 - [63] O.M. Ogunsola, N. Berkowitz. "Removal of heterocyclic S and N from oil precursors by supercritical water". *Fuel* 1995, 74, 10, 1485-1490.

1 - [64] T. Sato, T.Adschiri, K. Arai, G. L. Rempel, F.T.T. Ng. "Upgrading of asphalt with and without partial oxidation". *Fuel* 2003, 82, 1231 – 1239.

1 - [65] M. Guiliano, A. Boukir, P. Doumenq, G. Mille, C. Crampon, E. Badens, G. Charbit. "Supercritical Fluid Extraction of Bal 150 Crude Oil Asphaltenes". *Energy & Fuels* 2000, 14, 89 – 94.

1 - [66] J.L.Rose, W.D. Monnery, K. Chong, W.Y. Svrcek. "Experimental data for the extraction of Peace River bitumen using supercritical ethane". *Fuel* 2001, 80, 1101 – 1110.

1 - [67] M.D. Deo, F. V. Hanson. "Asphaltene rejection via supercritical fluid extraction". *Fuel* 1994, 73, 9, 1493 -1498.

1 - [68] M. Subramanian, F.V. Hanson. "Supercritical fluid extraction of bitumens from Utah oil sands". *Fuel Processing Technology* 55 (1998) 35-53.

1 - [69] J. Hwang, M.D. Deo and F.V. Hanson. "Dynamic behaviour of supercritical extractions of a crude oil and its vacuum residue". Fuel 75, 13, 1591-1595, 1996.

1 - [70] S. Park, C. Kim and B. Rhee. "Fractionation of Aromatic Heavy Oil by Dynamic Supercritical Fluid Extraction". Ind. Eng. Chem. Res. 2000, 39, 4897-4900.

1 - [71] M. S. Zhuang, M. C. Thies. "Extraction of Petroleum Pitch with Supercritical Toluene: Experiment and Prediction". Energy & Fuels 2000, 14, 70 - 75.

1 - [72] K.W. Hutchenson, J.R. Roebbers, M.C. Thies. "Fractionation of Petroleum Pitch with Supercritical Toluene". The Journal of Supercritical Fluids 1991, 4, 7 – 14.

1 - [73] W. F. Edwards, M. C. Thies. "Dense-gas fractionation of mixtures of petroleum macromolecules". Fluid Phase Equilibria 228-229 (2005) 421-426.

1 - [74] N.P.Vasilakos, J.M Dobbs, A.S. Parisi. "Solvent Effects in Supercritical Extraction of Coal". Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev. 1985, 24, 121-128.

1 - [75] I.A. Wiehe and K.S. Liang. "Asphaltenes, resins and other petroleum macromolecules". Fluid Phase Equilibria 117 (1996) 201-210.

1 - [76] G. Brunner. "Gas Extraction". Springer. New York. (1994).

1 - [77] H. Higashi, Y. Iwai, Y. Arai. "Solubilities and diffusion coefficients of high boiling compounds in supercritical carbon dioxide". Chemical Engineering Science 56 (2001) 3027-3044.

1 - [78] G. Liu and K. Nagahama. "Solubility of Organic Solid Mixture in Supercritical Fluids". The Journal of Supercritical Fluids, 1996, 9, 152-160.

1 - [79] L. Barna, J. Blanchard, E. Rauzy and C. Berro. "Solubility of Fluoranthene, Chrysene, and Triphenylene in Supercritical Carbon Dioxide". J. Chem. Eng. Data 1996, 41, 1466-1469.

1 - [80] I. Ashour, R. Almehaideb, S.E. Fateen and G. Aly. "Representation of solid-supercritical fluid phase equilibria using cubic equations of state". Fluid Phase Equilibria 167 (2000) 41-61.

1 - [81] J.M. Prausnitz, E. Lichtenthaler, G. de Azevedo. "Termodinámica molecular de los equilibrios de fases". Tercera Edición. Pearson Educación. Madrid, (2000).

1 - [82] E.P. Poling, J.M. Prausnitz and J.P. O'Connell . "Properties of Gases and Liquids". McGrawHill, 2001, Fifth Edition.

1 - [83] J. Chrastil. "Solubility of solids and liquids in supercritical gases". J. Phys. Chem. 86 (1982) 3016.

1 - [84] D.J. Miller and S. B. Hawthorne. "Solubility of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Supercritical Carbon Dioxide from 313 K to 523 K and Pressures from 100 bar to 450 bar". J. Chem. Eng. Data 1996,41, 779-786.

1 - [85] Y. Yamini and N. Bahramifar. "Solubility of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Supercritical Carbon Dioxide". J. Chem. Eng. Data 2000, 45, 53-56.

1 - [86] A. Jouyban, H. Chan and N.R. Foster. "Mathematical representation of solute solubility in supercritical carbon dioxide using empirical expressions". Journal of Supercritical Fluids 24 (2002) 19-35.

1 - [83] J. Chrastil. "Solubility of solids and liquids in supercritical gases". J. Phys. Chem. 86 (1982) 3016.

1 - [84] D.J. Miller and S. B. Hawthorne. "Solubility of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Supercritical Carbon Dioxide from 313 K to 523 K and Pressures from 100 bar to 450 bar". J. Chem. Eng. Data 1996,41, 779-786.

1 - [85] Y. Yamini and N. Bahramifar. "Solubility of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Supercritical Carbon Dioxide". J. Chem. Eng. Data 2000, 45, 53-56.

1 - [86] A.Jouyban, H.Chan and N.R. Foster. "Mathematical representation of solute solubility in supercritical carbon dioxide using empirical expressions". Journal of Supercritical Fluids 24 (2002) 19-35.

1 - [87] S. E. Guigard and W. H. Stiver. "A Density-Dependent Solute Solubility Parameter for Correlating Solubilities in Supercritical Fluids". Ind. Eng. Chem. Res. 1998, 37, 3786-3792.

1 - [88] W.J. Schmitt and R.C. Reid. "The influence of the solvent gas on solubility and selectivity in supercritical extraction". Supercritical Fluid Technology , edited by J.M.L Penninger, M. Radosz , M.A. McHugh and V.J. Krukonis. 1985 Elsevier Science Publisher B. V. Amsterdam.

1 - [89] G. Liu and K. Nagahama. "Solubility of an Organic Solid Mixture in Supercritical Fluids". The Journal of Supercritical Fluids,1996, 9, 152-160.

1 - [90] Y.Iwai., T.Shimizu, H.Yamamoto. "Correlation of solubilities of coal liquefaction products in supercritical ethylene and ethane using an equation of state". Journal of Chemical Engineering of Japan 1991, 24, 6, 801- 804.

1 - [91] G. Bolaños, M. C. Thies. "Supercritical toluene-petroleum pitch mixtures: liquid-liquid equilibria and SAFT modelling". Fluid Phase Equilibria 117 (1996) 273-280.

1 - [92] A.Akar and E. Ekinci. "Production of chemicals from oil shale". Fuel 74, 8, 1113 -1117, (1995).

1 - [93] D. N. Taulbee, et al. "Examination of eastern US oil shale by-products and their markets". Fuel 74, 8, 1118 -1124, (1995).

2. CARACTERIZACIÓN DEL MINERAL **Y DEL LECHO FIJO**

Símbolos utilizados.

A	[m ²]	Superficie de la partícula
C		estadístico de Cochran
F		distribución F
H		Hipótesis estadística; estadístico de Kruskal-Wallis
d	[m]	diámetro
g	[m/s ²]	gravedad
k _v		Factor de forma de Stockes
m _p	[kg]	masa de partículas
m _T	[kg]	masa total
n		número de datos
p		probabilidad
t		distribución t de Student
r		coeficiente de correlación
s		varianza
u	[m/s]	velocidad
V	[m ³]	volumen del picnómetro
x	[-]	fracción másica
x, y, z		dimensiones cartesianas
\bar{x}		valor medio
ε	[-]	fracción de huecos
α	[-]	nivel de significación
σ		desviación estándar

ρ	[kg/m ³]	densidad
μ	[Pa.s]	Valor medio, viscosidad
ψ		Factor de forma
χ^2		estadístico chi cuadrado

Subíndices:

f	fluido
p	partícula
pic	picnómetro
V	volumen

2. Caracterización del mineral y del lecho fijo,

2.1 Introducción,

La caracterización física y química del mineral es fundamental para poder analizar los resultados y desarrollar modelos en el proceso de extracción de las pizarras bituminosas. Variables como el tamaño, forma y grado de empaquetamiento influyen en la hidrodinámica del fluido a través del lecho y por consiguiente en los fenómenos de transferencia de materia en el exterior de la partícula [1-3].

El contenido de materia orgánica de la pizarra limitará la cantidad de bitumen que se puede extraer del mineral. Su valor depende del yacimiento e incluso pueden existir variaciones considerables en la composición dentro del mismo yacimiento tal y como se pudo observar en el Capítulo 1.

En el presente capítulo se va a caracterizar al mineral como paso previo al estudio del proceso de extracción. Para la discusión e interpretación de los resultados se han hecho uso de técnicas estadísticas de análisis de datos que se pueden encontrar en diferentes manuales de estadística aplicada [4].

2.2 Tamizado del mineral.

El mineral utilizado ha sido suministrado por la empresa ENCASUR S.A y procede del yacimiento de pizarras bituminosas existente en Puertollano. El tamaño de partícula suministrado fue superior a 100 mm. Las dimensiones de la planta piloto exigen tamaños de partícula inferiores. Por este motivo, el mineral se redujo de tamaño en un molino y posteriormente se separó en diferentes fracciones utilizando los tamices normalizados indicados en la Tabla 2.1.

Tabla 2.1. Tamices utilizados en separación de la pizarra (ISO-3310-1).

Luz de malla [mm]	Fracción utilizada en la experimentación.
25.00	
20.00	
12.50	10.00-12.50
10.00	
6.30	5.00-6.30
5.00	
2.00	1.41-2.00
1.40	

Las partículas de las fracciones seleccionadas, indicadas en la Tabla 2.1, fueron fluidizadas en aire para arrastrar las pequeñas partículas de polvo que acompañan al mineral. La instalación construida para tal propósito se detalla en la Figura 2.1.

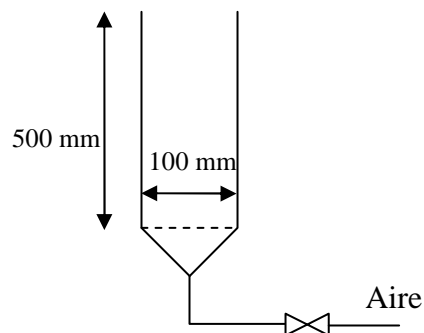


Figura 2.1. Instalación para la fluidización de las partículas.

2.3 Densidad.

La densidad del mineral tiene gran importancia tanto en operaciones de transporte como de almacenamiento. Por otro lado, puede proporcionar una

primera aproximación del contenido en materia orgánica sin tener que realizar análisis adicionales.

En el presente apartado se determinó la densidad del mineral para las diferentes fracciones de partícula consideradas previamente.

Este parámetro puede ser determinado experimentalmente mediante diferentes procedimientos [5]. En este trabajo se ha utilizado la picnometría de líquidos por ser esta una técnica rápida y barata que suministra buenos resultados.

El volumen del picnómetro, V_{pic} , debe ser determinado experimentalmente. Para ello debe calibrarse con el fluido de referencia, en este caso agua a 20 °C. Luego se pesa el picnómetro con la muestra sólida. A continuación se añade suficiente cantidad de líquido hasta llenarlo y se vuelve a pesar. La masa de líquido añadido dividido por su densidad da el volumen del líquido de referencia. La diferencia entre este volumen y el volumen total proporciona el volumen de la muestra sólida.

$$\rho_p = \frac{m_p}{V_{pic} - \frac{(m_T - m_p)}{\rho_{H_2O}}} \quad [2-1]$$

La densidad de las partículas de mineral fue determinada experimentalmente utilizando dos picnómetros Gay-Lussac de 25 y 50 ml. Como fluido de referencia se utilizó agua destilada y las masas de partícula utilizadas fueron de aproximadamente 1 y 2 gramos, correspondientes a los picnómetros pequeño y grande respectivamente. Los resultados experimentales se muestran en la Tabla 2.2.

Tabla 2.2. Densidad de las pizarras bituminosas a 20 °C.

Densidad [g/cm ³]			
	Tamaño [mm]		
	1.41-2.00	5.00 – 6.30	10.00 – 12.30
Picnómetro 25 ml	2.292	2.098	1.767
	2.226	2.229	1.818
	2.199	2.131	1.914
	2.328	2.293	2.152
	2.324	2.120	2.212
Picnómetro 50 ml	2.285	2.076	1.900
	2.251	2.101	1.976
	2.212	2.135	2.130
	2.194	2.131	1.908
	2.200	2.045	1.775

Para comprobar que los datos de densidad suministrados por ambos picnómetros son los mismos se realizó un análisis de la varianza para los dos picnómetros. En donde la hipótesis nula es $H_0: \sigma_1^2 = \sigma_2^2$ y la hipótesis alternativa es $H_1: \sigma_1^2 \neq \sigma_2^2$. El valor de F crítico fue obtenido para un contraste bilateral con un nivel de significación $\alpha = 0.05$. Para los tres tamaños de partículas las varianzas de cada picnómetro fueron estimadas con s_1^2 y s_2^2 respectivamente. El análisis de las varianzas, Tabla 2.3, concluye que no existe diferencia significativa en la varianza de la densidad medida con ambos picnómetros.

Tabla 2.3. Análisis de la varianza para los valores de la densidad.

	$F = s_1^2/s_2^2$	$F_{(\alpha=0.05, n1-1=4, n2-2=4)}$	p
1.41 – 2.00 mm	2.288	9.604	0.442
5.00 – 6.30 mm	4.814	9.604	0.157
10.00 – 12.30 mm	2.367	9.604	0.424

Los valores de las densidades obtenidas con los dos picnómetros han sido contrastados para determinar si existe diferencia significativa entre los valores obtenidos. Como el tamaño muestral es pequeño, n_1 y $n_2 < 30$, en donde n_1 y n_2 corresponden al número de experimentos del picnómetro pequeño y grande respectivamente, debe utilizarse la distribución t-Student. La hipótesis nula es $H_0: \mu_1 = \mu_2$ y la hipótesis alternativa para un contraste bilateral es $H_1: \mu_1 \neq \mu_2$ para un nivel de significación $\alpha = 0.05$. En donde los valores de μ_1 y μ_2 , correspondientes a los valores medios teóricos, han sido estimados con las medias muestrales de las densidades. Las varianzas muestrales calculadas anteriormente, s_1^2 y s_2^2 , se combinan para obtener la varianza media, s^2 .

$$s^2 = \frac{(n_1 - 1)s_1^2 + (n_2 - 1)s_2^2}{(n_1 + n_2 - 2)} \quad [2-2]$$

De los resultados obtenidos, Tabla 2.4, se concluye que para todos los casos el valor de t crítico es mayor que el t muestral con lo cual se acepta la hipótesis nula y se concluye que los valores de las densidades medidos con ambos picnómetros son iguales.

Tabla 2.4. Contraste de hipótesis para las medias obtenidas de cada picnómetro.

	$t = \frac{\bar{x}_1 - \bar{x}_2}{\sqrt{s^2 \left(\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2} \right)}} \quad [2-3]$	$t_{(\alpha=0,05, n1+ n2 -2)}$	p
1.41 – 2.00 mm	1.448	2.306	0.185
5.00 – 6.30 mm	1.872	2.306	0.098
10.00 – 12.30 mm	0.327	2.306	0.752

En la Figura 2.2 se muestran los resultados experimentales de las densidades como una función del tamaño medio de partícula. Los datos muestran una posible dependencia de la densidad del mineral con el diámetro

de partícula, que podría estar motivada por un diferente contenido en materia orgánica.

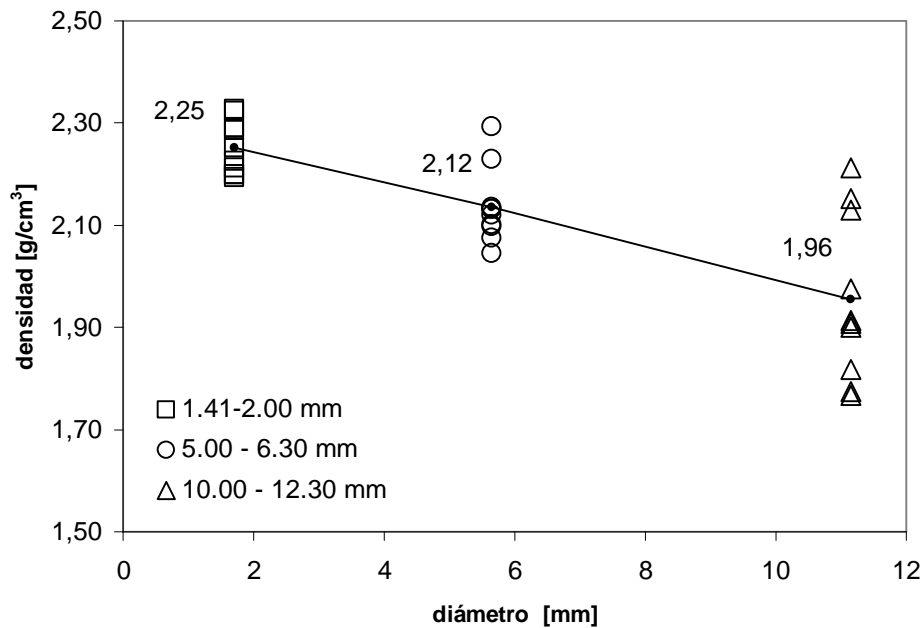


Figura 2.2. Densidad de las partículas de pizarra.

En la Figura 2.3 se muestran los datos para la varianza de la densidad como una función del diámetro de la partícula. Los resultados indican una dependencia de la varianza con el diámetro de partícula. Para comprobar este hecho se ha realizado el test de homogeneidad de las varianzas de Cochran ($C > C_{\text{critico}}$) [4] para los tres grupos de datos correspondientes a cada diámetro, comprobándose que los datos son heterocedásticos. Como consecuencia de esto, no es posible aplicar el análisis de la varianza de un factor para poder determinar la existencia de diferencias de densidad con el tamaño de partícula. De forma alternativa, se puede llevar a cabo un análisis no paramétrico de los datos. El test de Kruskal-Wallis permite determinar si la diferencia en la densidad entre los grupos es debida al azar o realmente existe una diferencia significativa. Los detalles de dicho estadístico se encuentran en [4]. $H = 16.52$ y $\chi^2_{(0,05,2)} = 5.99$ por lo que como $H > \chi^2$ se puede concluir que existe una diferencia significativa entre los grupos, esto es, entre las densidades. El parámetro H corresponde al estadístico de Kruskal-Wallis y χ^2 corresponde al estadístico chi cuadrado.

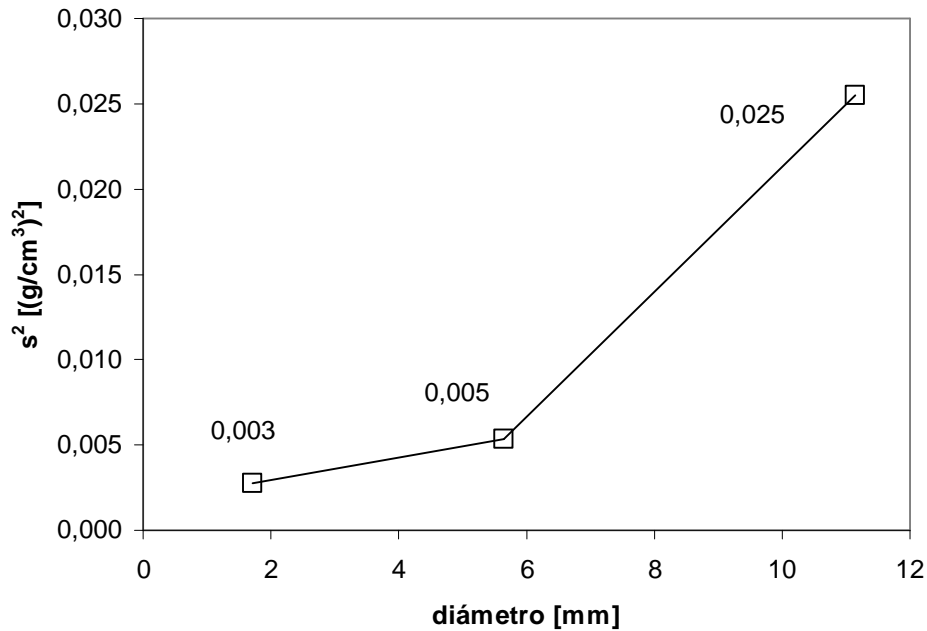


Figura 2.3. Varianza de la densidad de las partículas.

En la Figura 2.2 se observa la tendencia a disminuir la densidad con tamaños de partículas crecientes. Este hecho pone de manifiesto que el contenido de materia orgánica en las partículas aumenta al aumentar el tamaño de partícula. El proceso de molturación del mineral genera partículas con diferente contenido en materia orgánica, lo cual es debido a la estructura que presenta el mineral. La materia orgánica se encuentra formando láminas y no repartida uniformemente en todo el mineral, lo cual puede influir en los procesos de fractura en la molienda del mineral.

La varianza de la densidad (s^2) aumenta al aumentar el tamaño de partícula, este hecho está motivado por que para la fracción de partículas más pequeñas, 1.41-2.00 mm, es necesario añadir mayor número de partículas que para la fracción de mayor tamaño, 10.00-12.30 mm. La masa de partículas utilizada en cada experimento se mantuvo constante. Es por ello por lo que la varianza aumenta al disminuir el número de partículas tomadas para determinar la densidad.

2.4 Densidad aparente y fracción de huecos.

La densidad aparente del mineral es una propiedad de gran importancia para el almacenamiento y procesamiento del mineral tanto en el laboratorio como a nivel industrial. Una propiedad relacionada con la densidad aparente es la fracción de huecos, la cual determina la velocidad del fluido en el espacio entre partículas [2].

La medición de la fracción de huecos se puede realizar de forma sencilla con un recipiente de volumen conocido y una balanza. En este trabajo se ha utilizado una probeta graduada de 1 litro para realizar las medidas. La expresión que relaciona la densidad aparente, la densidad del mineral y la fracción de huecos se expresa en la siguiente ecuación.

$$\varepsilon[\%] = 100 \cdot \left(1 - \frac{\rho_{aparente}}{\rho_{material}} \right) \quad [2-4]$$

Los datos de la fracción de huecos fueron determinados para las fracciones de partículas indicadas en la Tabla 2.1. El valor obtenido corresponde al material sin compactar a presión atmosférica. Sin embargo, la compactación del material puede modificar la fracción de huecos, especialmente a altas presiones.

En todos los casos se tomó un tamaño de muestra de 10 experimentos para cada tamaño de partícula. La medida experimental se realizó a dos niveles para observar si la masa de partículas utilizada tenía algún efecto sobre la fracción de huecos. Los datos experimentales se indican en la Tabla 2.5 y 2.6.

Tabla 2.5. Fracción de huecos de las partículas de pizarra.

Tamaño	Fracción de huecos (-)	
	Nivel bajo	Nivel alto
1.41-2.00	0.537	0.552
	0.511	0.540
	0.522	0.538
	0.553	0.572
	0.555	0.539
	0.539	0.551
	0.540	0.558
	0.561	0.559
	0.563	0.565
	0.555	0.562
5.00-6.30	0.537	0.552
	0.509	0.517
	0.518	0.523
	0.517	0.502
	0.509	0.509
	0.516	0.524
	0.514	0.514
	0.524	0.513
	0.521	0.521
	0.506	0.527
10.00-12.30	0.518	0.512
	0.474	0.504
	0.495	0.515
	0.487	0.516
	0.501	0.516
	0.494	0.526
	0.498	0.502
	0.491	0.515
	0.522	0.508
	0.499	0.526
0.475	0.521	

Tabla 2.6. Fracción de huecos: valor medio y varianza.

Tamaño	Fracción de huecos [-]	s [-]
1.41-2.00	0.555	0.016
5.00-6.30	0.516	0.006
10.00-12.30	0.509	0.015

Para comprobar que la varianza medida para las muestras con masa baja y alta era la misma, se realizó un análisis de la varianza. La hipótesis nula fue $H_0: \sigma_1^2 = \sigma_2^2$ y la hipótesis alternativa $H_1: \sigma_1^2 \neq \sigma_2^2$, en donde los subíndices 1 y 2 corresponden respectivamente a los experimentos con masa baja y alta. El valor de F crítico fue obtenido para un contraste bilateral con un nivel de significación $\alpha = 0.05$. Para los tres tamaños de partículas las varianzas fueron estimadas con s_1^2 y s_2^2 , para ello se han utilizado las mismas expresiones vistas previamente en este capítulo. Los resultados del análisis se indican en la Tabla 2.7 y muestran que no existe diferencia significativa en la varianza de la fracción de huecos medida para diferentes masas de muestra.

Tabla 2.7. Análisis de la varianzas para la fracción de huecos.

	$F = s_1^2/s_2^2$	$F_{(\alpha=0.05, n1-1=4, n2-2=4)}$	p
1.41 – 2.00 mm	2.127	4.026	0.150
5.00 – 6.30 mm	1.817	4.026	0.387
10.00 – 12.30 mm	2.735	4.026	0.276

Los valores de las medias de la fracción de huecos han sido contrastados estadísticamente y los resultados se indican en la Tabla 2.8. Como el tamaño muestral es pequeño, n_1 y $n_2 < 30$, debe utilizarse la distribución t-Student. La hipótesis nula fue $H_0: \mu_1 = \mu_2$ y la hipótesis alternativa para un contraste bilateral $H_1: \mu_1 \neq \mu_2$, todo ello para un nivel de significación $\alpha = 0.05$. Los valores de μ_1 y μ_2 han sido estimados a partir de las medias

muestrales. Las varianzas de la población, s^2 , se ha obtenido a partir de la ecuación [2-2].

Tabla 2.8. Contraste de hipótesis para las medias de las fracciones de huecos.

	$t = \frac{\bar{x}_1 - \bar{x}_2}{\sqrt{s^2 \left(\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2} \right)}}$	$t_{(\alpha=0,05, n_1+n_2-2)}$	p
1.41 – 2.00 mm	1.524	2.101	0.145
5.00 – 6.30 mm	0.329	2.101	0.754
10.00 – 12.30 mm	4.203	2.101	0.001

De los resultados obtenidos en la Tabla 2.8 se concluye que para todos los casos el valor de t crítico es mayor que el de la muestra, excepto para el tamaño de partícula 10.00 – 12.30. Esto implica que para los tamaños de 1.41-2.00 mm y 5.00-6.30 mm se acepta la hipótesis nula y por ello los valores experimentales de la fracción de huecos medidos con masas diferentes son iguales. Sin embargo, para el tamaño superior, 10.00-12.30 mm, la hipótesis nula se rechaza y se concluye que la cantidad de masa influye en la fracción de huecos obtenida. Esta diferencia puede ser debida al efecto de las paredes del recipiente.

En la Figura 2.4 se muestran la dependencia de la fracción de huecos con el tamaño de partículas. Los datos muestran una disminución de la fracción de huecos al aumentar el tamaño medio de partícula. Este fenómeno se explica por el hecho de que las fracciones de 5.0-6.3 mm y 10.0–12.3 mm muestran un mayor intervalo de tamaño de partículas. En esta situación las partículas de menor tamaño ocupan la fracción de huecos que dejan las más grandes y de este modo se tiene un lecho más compacto y por consiguiente con una menor fracción de huecos [5].

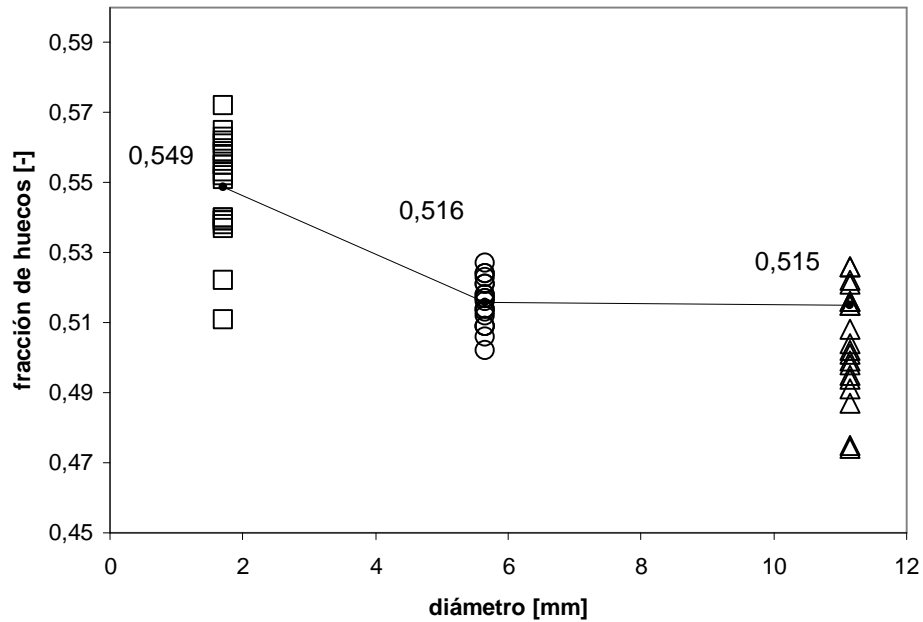


Figura 2.4. Fracción de huecos como función del diámetro medio de partícula.

2.5 Factor de forma.

La forma de las partículas tiene importancia en el flujo a través del lecho, pues determina en cierto grado la pérdida de carga a través de lecho [1]. Por otro lado, también tiene importancia en la etapa de modelado: el sistema se puede considerar como una partícula esférica, un sistema cilíndrico o una lámina alargada.

El factor de forma de una partícula está definido por la siguiente expresión,

$$\psi = \left(\frac{A_{esfera}}{A_{particula}} \right)_{V=cte} \quad [2-5]$$

en donde A_{esfera} representa el área de una partícula esférica con el mismo volumen que la partícula real y $A_{particula}$ representa el área real de la partícula.

El factor de forma de Stokes (k_v) de una partícula no esférica se define como [6]

$$k_v = \frac{u_t}{(u_t)_v} = \frac{18\mu_f u_t}{(\rho_p - \rho_f)gd_v^2} \quad [2-6]$$

en donde u_t y $(u_t)_v$ representan, respectivamente, la velocidad terminal de la partícula y la velocidad terminal de una partícula esférica con el mismo volumen. μ_f y ρ_f son, respectivamente, la viscosidad y la densidad del fluido. ρ_p y d_v son respectivamente la densidad y el diámetro de una esfera que tiene el mismo volumen que la partícula. Por tanto, el factor de forma de Stokes, k_v , se puede determinar si se conoce la velocidad final de sedimentación de la partícula en el régimen de Stokes [7-9].

Los resultados experimentales para el factor de forma de Stokes se correlacionan con el factor de forma de la partícula con la siguiente expresión experimental [7]

$$k_v = \psi^{0.83} \quad [2-7]$$

En donde ψ es el factor de forma de las partículas. Combinando las ecuaciones [2-6] y [2-7] se obtiene la siguiente expresión para el régimen de Stokes:

$$\psi = \left(\frac{18\mu_f u_t}{(\rho_p - \rho_f)gd_v^2} \right)^{1.2} \quad [2-8]$$

Existen otras técnicas para determinar el valor del factor de forma como las indicadas en [10].

Por tanto, midiendo la velocidad terminal de las partículas de pizarra, u_t , en un líquido y determinando el diámetro equivalente, d_v , se puede determinar el factor de forma utilizando la expresión [2-8].

Como fluido para determinar la velocidad de sedimentación de las partículas se ha utilizado glicerina pura, controlando su temperatura en el intervalo entre 22 y 25 °C. Se han utilizado 40 partículas de cada uno de los tres tamaños estudiados. Las partículas estuvieron en el régimen de Stokes, con valores del número de Reynolds inferiores a 0.5.

Los experimentos se realizaron en una probeta graduada de volumen 1 litro con una longitud de recorrido efectivo de la partícula de 25 cm. Las medidas se hicieron con la partícula totalmente sumergida en el fluido y una vez esta ha establecido un régimen constante de velocidad.

En la Figura 2.5 se muestra la dependencia del diámetro de la partícula con el factor de forma.

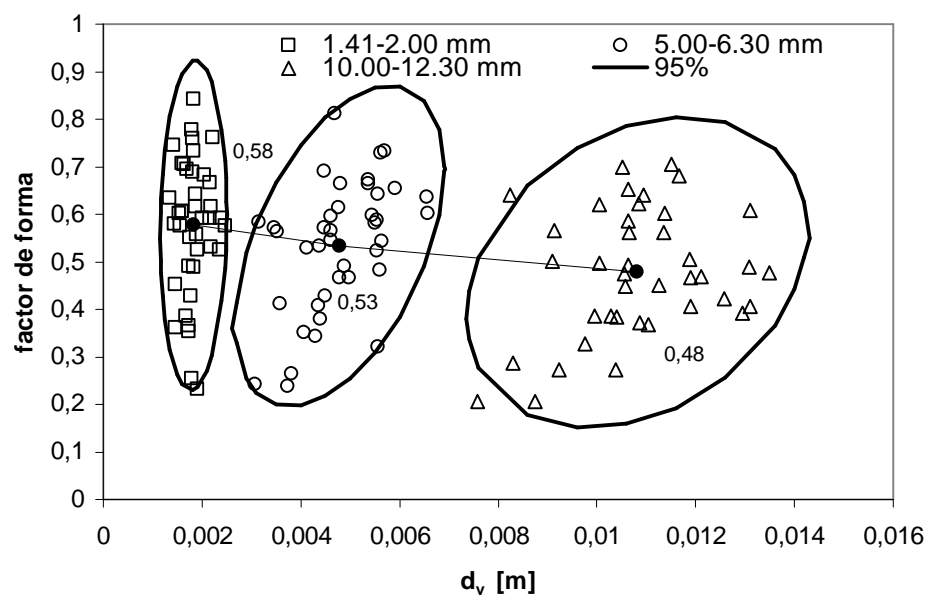


Figura 2.5. Factor de forma como una función del diámetro de partícula.

Los datos experimentales se distribuyen normalmente tanto para el factor de forma como para el diámetro equivalente. Se va a comprobar si existe una correlación significativa entre el factor de forma y el diámetro de partícula. Para ello se plantea la hipótesis nula que se indica en la Tabla 2.9.

Tabla 2.9. Correlación entre el factor de forma y el diámetro de partícula.

	1.41-2.00 mm	5.00-6.30 mm	10.00-12.30 mm
$H_0 : \rho = 0; H_1 : \rho \neq 0$ $t = \frac{r\sqrt{n-2}}{\sqrt{1-r^2}}$	H_0 es verdadera $t = 0.425$; $t_{0.05,38} = 2.024$	H_0 es falsa $t = 3.401$; $t_{0.05,38} = 2.024$	H_0 es verdadera $t = 1.788$; $t_{0.05,38} = 2.024$
	95% $-0.248 \leq r \leq 0.372$	95% $0.202 \leq r \leq 0.691$	95% $-0.040 \leq r \leq 0.543$
$H_0 : \rho = 0; H_1 : \rho \neq 0$ $t = \frac{r\sqrt{n-2}}{\sqrt{1-r^2}}$	H_0 es falsa $t = 2.317$; $t_{0.05,118} = 1.980$ 95% $-0.374 \leq r \leq -0.031$		

Analizando los grupos de partículas de cada fracción se observa que sólo en el caso de la fracción 5.00-6.30 mm existe una correlación positiva entre el factor de forma y el diámetro equivalente de partícula. En el resto de los casos no se observó correlación entre ambas variables, Tabla 2.9. Si se consideran todos los datos, de forma global, se obtiene una correlación significativa entre el factor de forma y el diámetro equivalente.

Se han medido con un calibre las dimensiones principales (x = largo, la mayor de las dimensiones; y = ancho, z = alto, la menor de las dimensiones) de dos muestras de partículas de las fracciones correspondientes a 5.00-6.30 mm ($N = 60$ partículas) y 10.00-12.30 mm ($N = 25$ partículas).

En las Figuras 2.6 y 2.7 se representan los valores de las relaciones entre las dimensiones principales de la partícula con respecto a la dimensión inferior (z). En los datos obtenidos se observa que a medida que el espesor de la partícula (z) aumenta las otras dimensiones (x e y) disminuyen hasta alcanzar relaciones x/z e y/z entre 1 y 2.

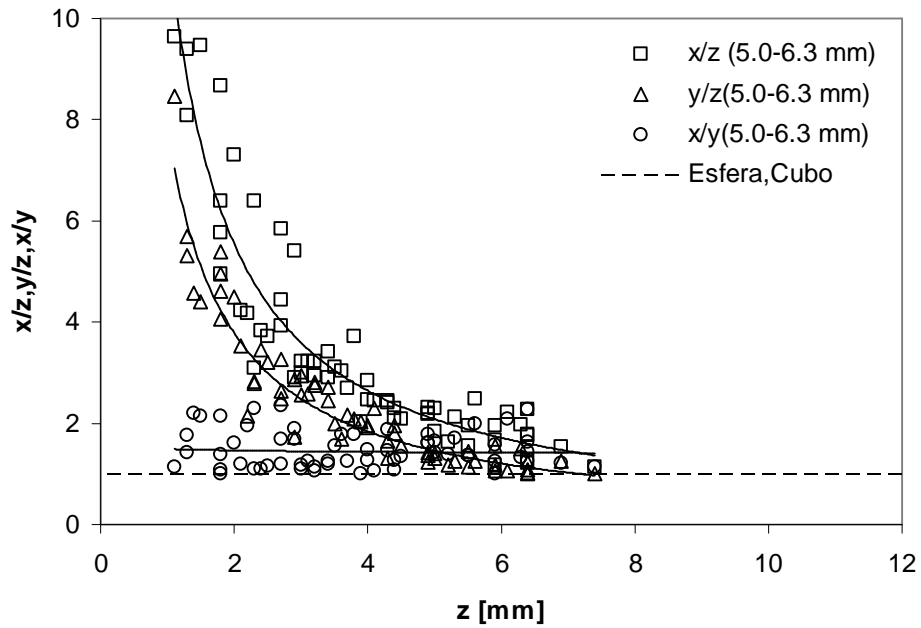


Figura 2.6. Relación entre las dimensiones principales (x,y,z) para las partículas de la fracción 5.0-6.3 mm.

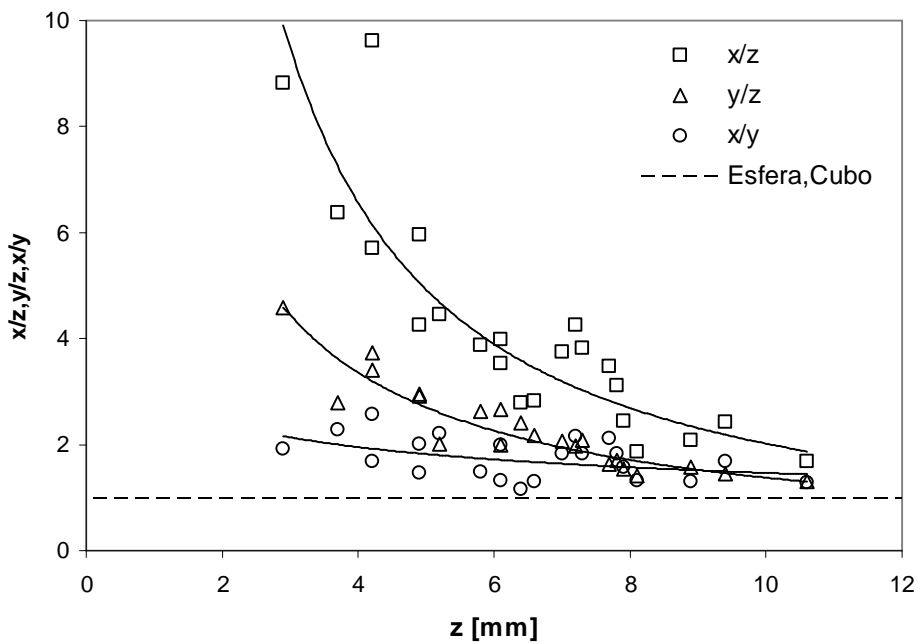


Figura 2.7. Relación entre las dimensiones principales (x,y,z) para las partículas de la fracción 10.0-12.3 mm.

En la Figura 2.8 se muestra la relación que existe entre las principales dimensiones (x,y,z) de las partículas del mineral y la Tabla 2.10 los valores característicos encontrados para las partículas.

Tabla 2.10. Valores representativos de las fracciones de partículas.

	z^* [mm]	x/z	y/z	x/y	x [mm]	y [mm]
5.0-6.3 mm	3.2	3.4	2.3	1.4	10.7	7.4
10.0-12.3 mm	6.1	3.8	2.2	1.7	23.2	13.6

*Moda de la dimensión z.

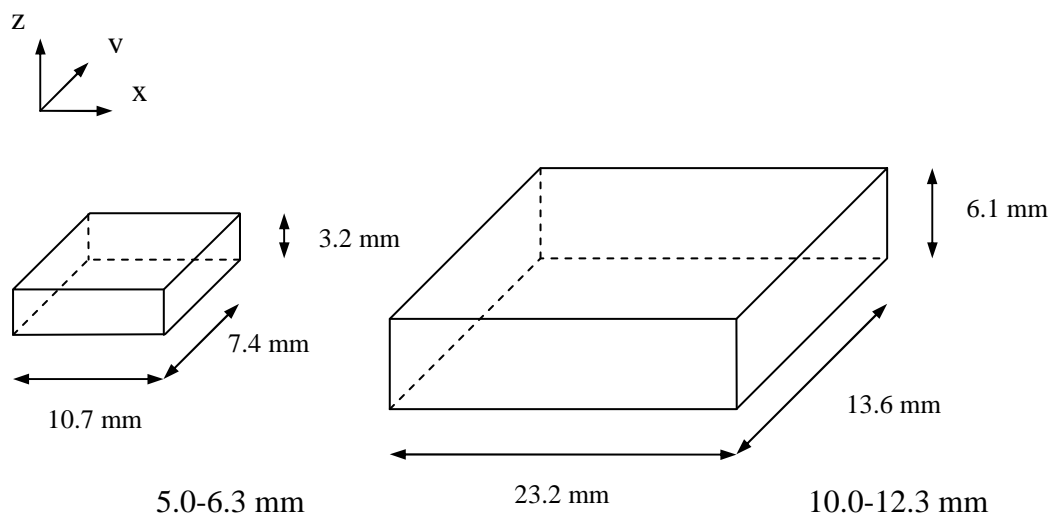


Figura 2.8 Dimensiones más frecuentes para las partículas.

Para las partículas de la fracción 1.41-2.00 mm las dimensiones de las partículas son uniformes y se aproximan a las de una partícula esférica.

En conclusión, se puede afirmar que las características geométricas de las partículas de fracciones 5.0-6.3 mm y 10.0 -12.3 mm se aproximan a las de una lámina fina en la que el transporte de materia se produciría en la dirección de la dimensión más corta.

2.6 Humedad y gases ocluidos.

El contenido de humedad ambiente así como la presencia de gases ocluidos (CO₂, hidrocarburos ligeros,...) tiene importancia en el proceso de extracción con fluidos supercríticos. Estos volátiles se van a liberar durante el calentamiento del mineral. Por tanto, es necesario cuantificar la presencia de estos gases.

Los valores experimentales se han obtenido gravimétricamente introduciendo el mineral en una estufa a 107 °C durante 24 horas. Las muestras de cada una de las fracciones se han seleccionado de forma aleatoria tomando alícuotas de 20 gramos.

Los resultados experimentales se muestran en la Tabla 2.11 y en la Figura 2.9.

Tabla 2.11. Volátiles liberados.

Volátiles [%]		
Tamaño [mm]		
1.41-2.00	5.00 – 6.30	10.00 – 12.30
1.23	1.49	1.49
1.31	1.46	1.40
1.22	1.45	1.43
1.25	1.45	1.39
1.19	1.40	1.52
1.33	1.32	1.21
1.32	1.21	1.22
1.42	1.24	1.17
1.28	1.30	1.05
1.34	1.29	1.25

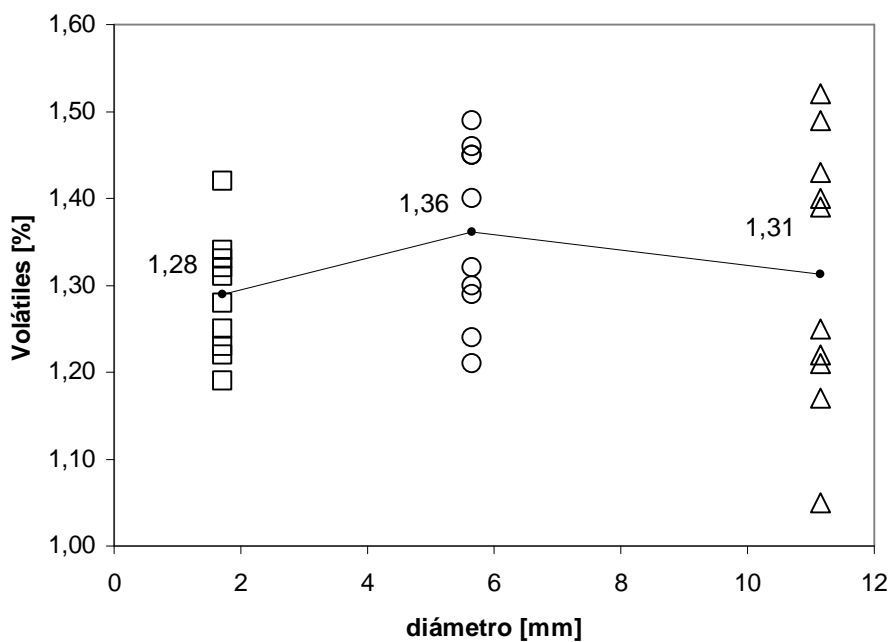


Figura 2.9. Contenido de volátiles a 107°C como una función del diámetro medio.

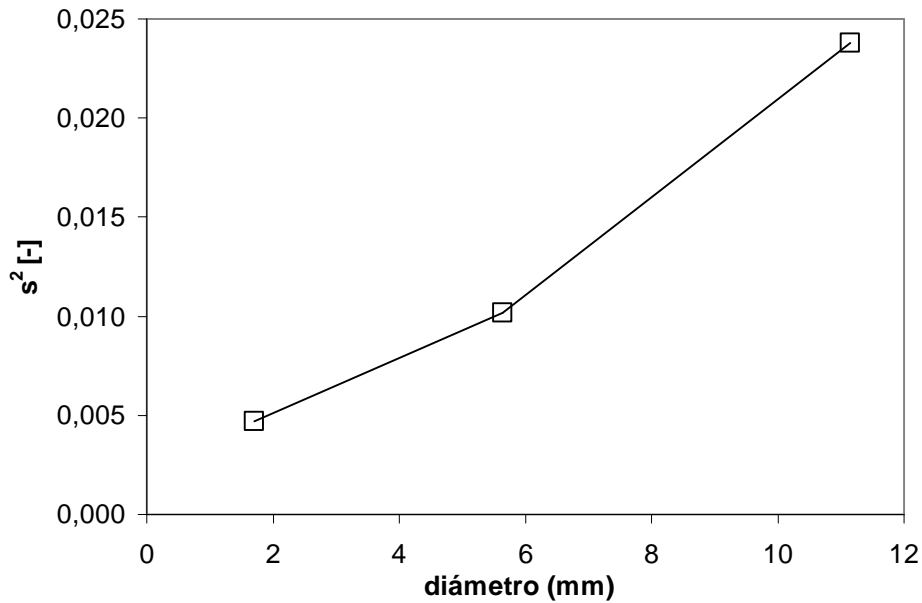


Figura 2.10. Varianza del contenido de volátiles como una función del tamaño de partícula.

Los tres grupos de datos correspondientes a los tres tamaños se distribuyen de forma normal, pero un análisis de Crohan indica que las varianzas son heterocedásticas. Aplicando un análisis no paramétrico a los datos con el test de Kruskal-Wallis se concluye que no existe una diferencia significativa entre los valores de los volátiles desprendidos por las partículas. Sin embargo, existe un aumento de la varianza del contenido de volátiles al aumentar el tamaño de las partículas.

2.7 Resultados obtenidos de la pirólisis y combustión del mineral.

El mineral fue sometido a una pirólisis y a una combustión con el fin de analizar las cinéticas. El rendimiento en materia orgánica total viene dado por la cinética de combustión, mientras que la cinética de pirólisis muestra el proceso de descomposición térmica de la materia orgánica. Las partículas que quedan después de la pirólisis presentan un contenido en materia orgánica residual que depende de la temperatura a la que se haya realizado la pirólisis.

Una muestra de partículas de la fracción 1.41-2.00 mm fue molturada con un tamaño de partícula inferior a 0.25 mm. Una alícuota de la anterior muestra fue sometida a diferentes procesos de combustión y pirólisis en un equipo de termogravimetría Perkin-Elmer TG7 operando con un caudal de 80 ml/min, suficiente para evitar el efecto del coeficiente externo de transferencia de materia. Los resultados se indican en la Tabla 2.12.

Tabla 2.12. Experimentos realizados con termogravimetría.

Proceso	Temperatura final	Calentamiento	Periodo isoterma	Rendimiento
Pirólisis	1000 °C	10 °C/min, N ₂	20 min	18.30%
Pirólisis	800 °C	10 °C/min, N ₂	20 min	15.70%
Combustión	800 °C	10 °C/min, O ₂	20 min	23.40%

En la Figura 2.11 se ha representado la derivada de la fracción de masa perdida con el tiempo. El análisis de la derivada para la pirólisis muestra un máximo de pérdida de peso a 405 °C, el cual se corresponde con la máxima velocidad de descomposición de la materia orgánica. A temperaturas por encima de 800°C se produce otro máximo debido a transformaciones de la materia inorgánica en el mineral [10].

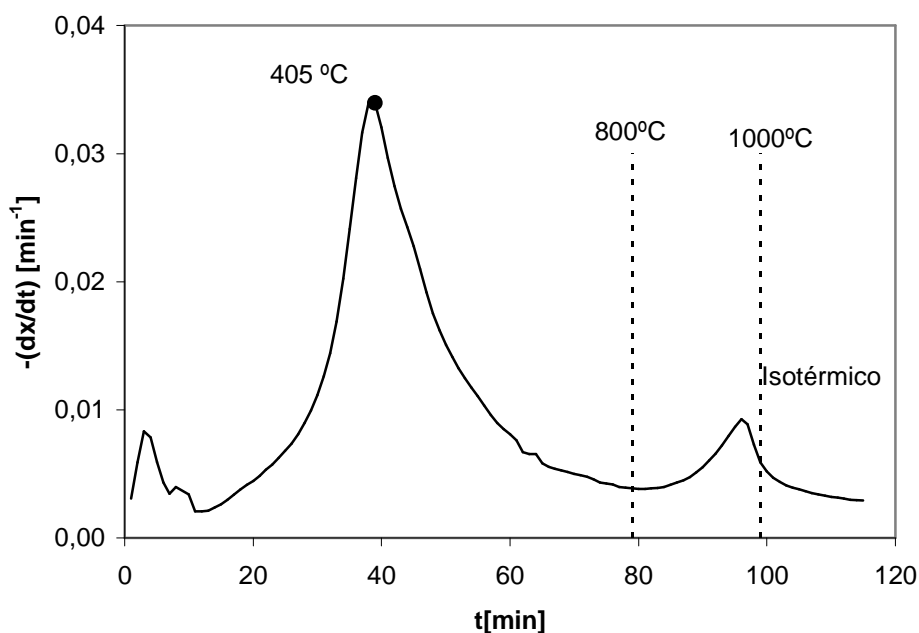


Figura 2.11. Derivada de la fracción de masa perdida en la pirólisis hasta 1000°C.

La fracción de masa perdida, x , viene dada por la siguiente expresión

$$x = \frac{m(t) - m(t=0)}{m(t=0)} \quad [2-9]$$

en la que $m(t)$ representa la masa de mineral a tiempo t .

En la Figura 2.12 se indican los experimentos de combustión y pirólisis de las partículas hasta 800°C. A temperaturas superiores, como se observó en la Figura 2.11, se pueden generar reacciones no deseables [10].

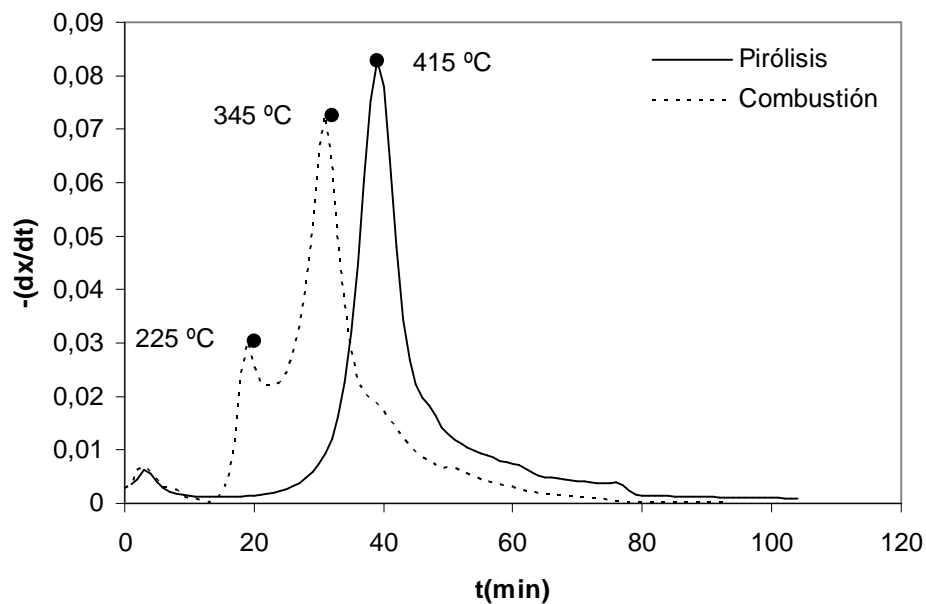


Figura 2.12. Derivada de la fracción de masa perdida para la combustión y para la pirólisis hasta 800 °C.

El análisis de la Figura 2.12 muestra que la cinética de combustión presenta dos máximos, uno a 225 °C y el otro a 345 °C. Éstos se corresponden con la presencia de diferentes tipos de materia orgánica en el mineral: compuestos que reaccionan más rápidamente con el oxígeno (más saturados) y compuestos menos reactivos (insaturados). Si se compara la cinética de combustión y la de pirólisis se observa que las velocidades de

pérdida de peso son similares en valor. Por otro lado, la cinética de pirólisis presenta características similares a las de la cinética a 1000 °C de la Figura 2.11, con un máximo de pérdida de peso a 415°C.

Los resultados de la Tabla 2.12 indican que los experimentos realizados en condiciones de pirólisis proporcionan rendimientos inferiores para el contenido en materia orgánica total que los determinados por combustión. Esto es debido a que en el proceso de pirólisis ocurren reacciones de formación de coque en la materia orgánica. El cual es quemado en el proceso de combustión.

Por otro lado, los experimentos de combustión proporcionan valores más próximos al contenido en materia orgánica total real que existe en el material. En ambos tipos de procesos, pirólisis y combustión, si la temperatura es excesivamente alta pueden producirse reacciones de descomposición de la materia inorgánica. Como por ejemplo la descomposición de carbonatos en el intervalo 500 – 600°C. Sin embargo, los resultados obtenidos no indican la existencia de un aumento de la pérdida de peso en este intervalo de temperaturas. La presencia de cantidades significativas de carbonatos no ha sido indicada en los estudios geoquímicas de las pizarras de Puertollano [12].

En la pirólisis hasta 1000 °C de la Tabla 2.12 se observó un máximo en la velocidad de descomposición en torno a los 950°C. Este puede estar asociado a algún proceso de descomposición de la materia inorgánica. Por otro lado, en el caso de la combustión pueden producirse fenómenos de oxidación de la materia inorgánica así como reacciones de transformación y descomposición [11]. Por tanto, la temperatura debe limitarse para evitar reacciones de transformación de la materia inorgánica.

En la Figura 2.13 se comparan las técnicas de pirólisis y combustión en relación a la pérdida de materia orgánica que experimenta el mineral después de estos procesos.

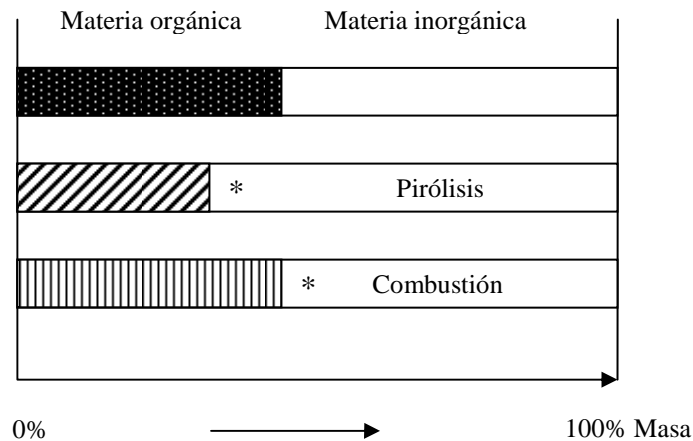


Figura. 2.13. Comparación de los experimentos para determinar la materia orgánica. * El límite depende de la temperatura.

La cuantificación del rendimiento de los procesos de extracción del bitumen de las pizarras puede realizarse analizando el contenido de materia orgánica a través de la combustión en aire a temperaturas inferiores a 800 °C. Temperaturas superiores pueden producir reacciones secundarias en el mineral.

Borrego [12] estudió las características de las pizarras bituminosas de Puertollano haciendo uso de las técnicas de termogravimetría y la prueba Rock-Eval (pirólisis Rock-Eval) [13] y encontró grandes diferencias entre las pizarras procedentes de los diferentes estratos que componen la cuenca de Puertollano.

La pirólisis de los kerogenos provenientes de los tres estratos proporciono resultados idénticos en la pérdida de peso. Sin embargo, la pirólisis de las pizarras de los estratos A, B y C generó valores muy diferentes. Estas diferencias se han asociado a la interacción de la materia inorgánica. En la Tabla 2.13 se muestra el análisis de Rock-Eval [12].

Tabla 2.13. Análisis Rock-Eval de las pizarras de Puertollano [12].

Pizarra	S ₁ [kg/t]	S ₂ [kg/t]	T _{max} [°C]	PI [S ₁ /(S ₁ +S ₂)]	TOC [%]	HI [kgHC/tTOC]
A	1.80	31.20	430	0.05	6.37	489
B	9.79	313.46	433	0.03	41.13	762
C	6.73	228.69	436	0.03	30.86	741

S₁ = volátiles liberados hasta 300°C [kg / tonelada mineral]

S₂ = hidrocarburos liberados entre 300 y 650°C [kg/ tonelada mineral]

PI = índice de producción.

T_{max} = temperatura a la que se alcanza S₂ máximo

TOC = carbono orgánico total [kg/ 100 kg de mineral]

HI = índice de hidrógeno (S₂/TOC) [kg de hidrocarburos/ tonelada TOC]

Las pizarras procedentes de los estratos B y C presentan muy buenas características para la producción de hidrocarburos como indica el índice de hidrógeno y los valores de S₁ y S₂, sin embargo las pizarras del estrato A no son tan interesantes.

Las pizarras se pueden clasificar dependiendo del índice de hidrógeno y de la temperatura máxima de producción de hidrocarburos. En la Figura 2.14 se muestra esta clasificación, la cual indica que se encuentra en el umbral de producción de crudo de petróleo, por ello los índices de producción (PI) son muy bajos, pero la capacidad de producción de hidrocarburos por ruptura térmica (S₂) es muy alta. Este comportamiento es especialmente alto para las pizarras provenientes de los estratos B y C. Las pizarras del estrato A contienen principalmente kerogeno tipo II y las de los estratos B y C kerogeno tipo I.

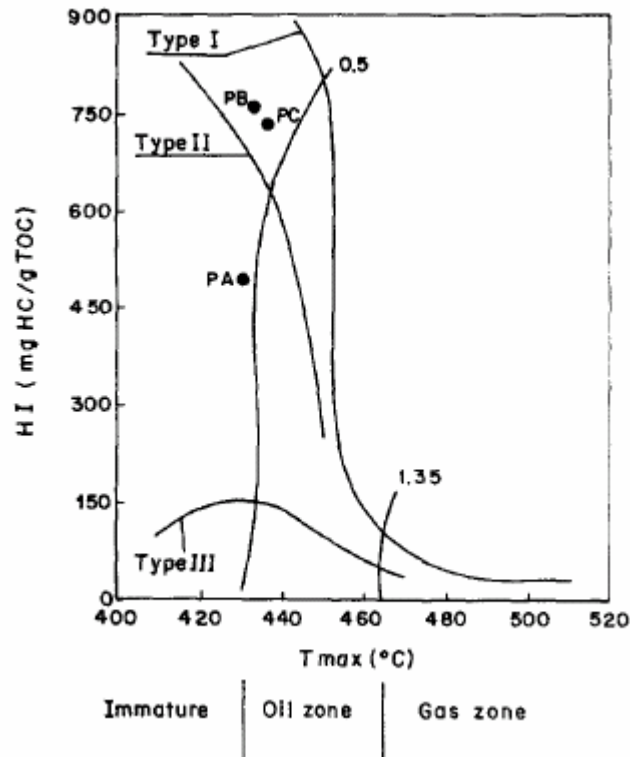


Figura 2.14. Diagrama de Rock-Eval para las pizarras de Puertollano [12].

El análisis de termogravimetría de la Tabla 2.12 para la pirólisis se aproxima al suministrado por Borrego [12] para las pizarras del estrato A.

2.8 Contenido en materia orgánica.

El contenido de materia orgánica de las pizarras debe ser medido para poder cuantificar el rendimiento de los procesos de extracción. El uso de la combustión con aire en un horno de laboratorio como técnica para medir el contenido en materia orgánica constituye un método sencillo.

Las partículas deben permanecer tiempo suficiente para completar la combustión y alcanzar peso constante. Se estudió la cinética de dos muestras de la fracción 1.41-2.00 mm. Las muestras de mineral fueron molidas a un

tamaño inferior a 0,4 mm de diámetro y sometidas en todos los casos a un tratamiento de 24 horas a 107 °C en una estufa para eliminar la humedad y volátiles. A continuación, las muestras se introdujeron en un horno a 740 °C y su peso fue controlado cada 2 horas. Para ello, el crisol fue enfriado hasta temperatura ambiente en un desecador con silica gel y a continuación pesado. Posteriormente la muestra se reintrodujo en el horno. Los resultados se muestran en la Figura 2.15.

Los datos experimentales muestran que es necesario al menos 5 horas para conseguir masa constante.

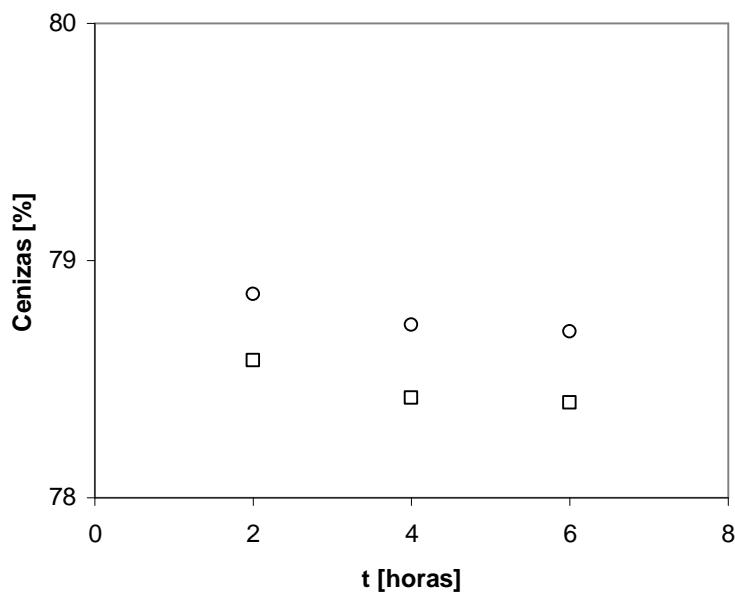


Figura 2.15. Cinética de combustión en el horno a 740 °C.

Los tiempos de reacción obtenidos en la Figura 2.15 se van a utilizar como tiempos de reacción para las partículas a las que se le va a determinar el contenido de materia orgánica.

En todos los casos las muestras de mineral fueron molturadas a un diámetro inferior a 0.4 mm de diámetro y sometidas a un tratamiento de 24 horas a 107 °C en una estufa para eliminar la humedad. Posteriormente, se trataron durante 5 horas a 740 °C en un horno para llevar a cabo la combustión con aire. Los resultados obtenidos para los tres tamaños de partículas se muestran en la Tabla 2.11.

La ecuación [2-10] indica la expresión para calcular el contenido de cenizas del material

$$Cenizas[\%] = 100 \cdot \frac{m_{final}}{m_{inicial}} \quad [2-10]$$

en dónde m_{final} y $m_{inicial}$ corresponden a la masa final e inicial de la pizarra respectivamente.

Tabla 2.14. Contenido en cenizas para las tres fracciones de partículas.

Cenizas [%]		
Tamaño		
1.41 – 2.00 mm	5.00 – 6.30 mm	10.00 – 12.30 mm
78.34	79.75	72.93
78.14	79.88	73.46
78.23	79.72	73.17
78.36	79.79	73.83
77.88	79.66	73.31
77.97	79.76	73.24
78.77	79.83	73.59

En la Figura 2.16 se indican los valores medios obtenidos para el contenido en cenizas. Los resultados indican que las partículas de tamaño inferior presentan un menor contenido en materia orgánica.

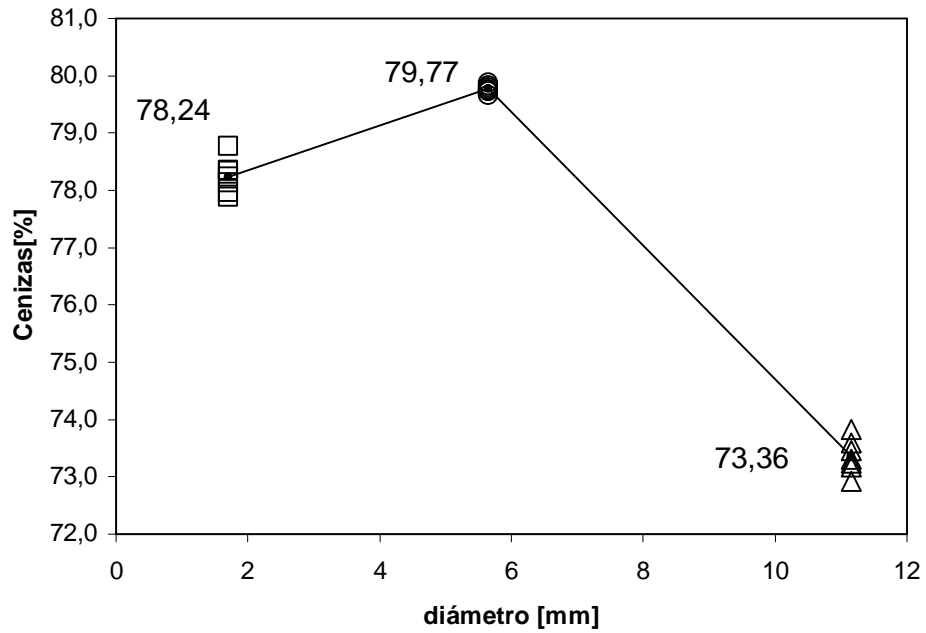


Figura 2.16. Contenido en cenizas como una función del diámetro medio.

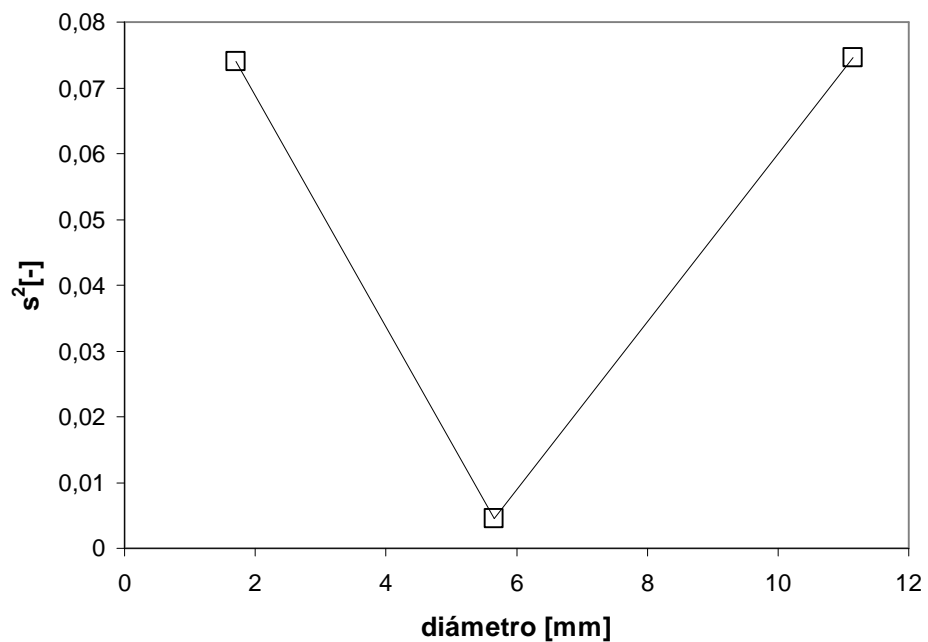


Figura 2.17. Varianza del contenido en cenizas como una función del diámetro medio de partícula.

Los datos del contenido en cenizas de cada grupo de partículas se distribuyen normalmente. Un análisis de las varianzas, ver Figura 2.17, de cada grupo muestra que los datos son heterocedásticos de acuerdo con la prueba de Cochran. Utilizando la prueba de Kruskal-Wallis se comprueba

que los grupos de datos son diferentes entre si, lo que implica que las partículas presentan diferente composición en materia orgánica. Comparando dos a dos los grupos de datos se demuestra que son significativamente diferentes dos a dos. Con lo cual se concluye que las partículas de la fracción 5.00-6.30 mm tienen el mayor contenido en cenizas, mientras que las partículas de la fracción 10.00-12.30 mm tienen el menor contenido en cenizas.

La densidad de las partículas disminuye al aumentar el contenido en materia orgánica y a su vez el contenido de materia orgánica es dependiente del tamaño de partícula. Estos resultados se indican en la Figura 2.18 y se observa que los datos correspondientes al tamaño 1.41-2.00 mm presentan un mayor contenido en materia orgánica que la fracción 5.00-6.30 mm. Este hecho se justificaría por que la fracción más pequeña estaría constituida por trozos de material que contienen una mayor proporción de materia inorgánica.

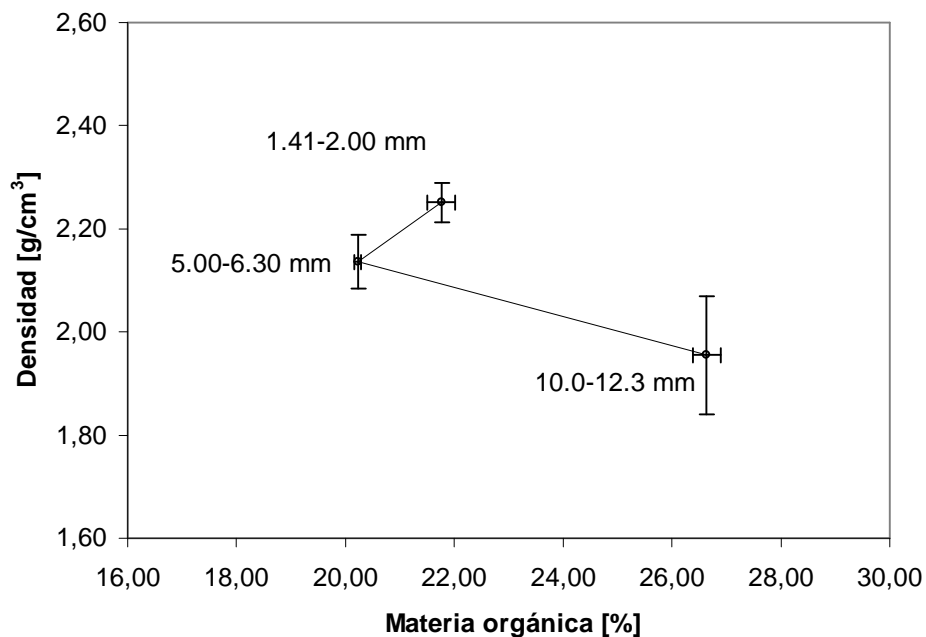


Figura 2.18. Densidad de las partículas como una función del contenido de materia orgánica.

Borrego analizó las características de las pizarras bituminosas de Puertollano [12] encontrando que la composición en cenizas del pizarras bituminosas depende del estrato de origen. Las pizarras provenientes del estrato A contienen aproximadamente un 80% de cenizas, las del estrato B

un 47% y las del estrato C un 61%. Estos datos indicarían que las partículas utilizadas en este estudio procederían del estrato A. Sin embargo, no se indica nada sobre el tamaño de partícula original tomado del yacimiento.

2.9 Conclusiones.

En el presente capítulo se han analizado algunas propiedades físicas del mineral que tienen importancia en el proceso de extracción en lecho fijo de las pizarras. Las partículas se dividieron en tres fracciones: 1.41-2.00, 5.00-6.30 y 10.00-12.30 mm.

La fracción de huecos en el lecho de partículas está comprendida entre 0.50 y 0.55. Mientras que el factor de forma varía entre 0.58 y 0.48.

Las partículas de la fracción 1.41-2.00 mm se pueden representar como partículas esféricas, mientras que las partículas de las fracciones 5.00-6.30 y 10.00-12.30 presentan una geometría que se asemeja a la de un paralelepípedo. En este último caso una de las dimensiones es mucho más pequeña que las otras dos, por ello, los procesos de transferencia de materia se pueden asemejar a los que ocurriría en una lámina fina.

El contenido en volátiles hasta 107°C presentó un valor próximo a 1.5 % para todos los casos, sin existir un efecto significativo del tamaño de partícula.

La densidad de las partículas disminuye al aumentar el tamaño de partícula. Este hecho se ha confirmado al analizar el contenido de materia orgánica del mineral. Se han obtenido contenidos en materia orgánica comprendidos entre 20 y 27% en peso.

Las partículas de pizarra fueron sometidas a una pirólisis en la que se observó que la máxima velocidad de descomposición de la materia orgánica se produce a temperaturas próximas a 415 °C. Este dato es de gran importancia para poder planificar la experimentación con fluidos supercríticos.

Agradecimientos.

Desearía agradecer la amabilidad del Profesor D. Vicente Rives Arnau del Departamento de Química Inorgánica de la Facultad de Químicas por permitir el uso del equipo de termogravimetría para realizar este estudio. Asimismo desearía agradecer al Departamento de Geodinámica Externa de la Facultad de Ciencias por permitir el uso de las series de tamices normalizados.

2.10. Bibliografía.

- 2 - [1] E. Achenbach. "Heat and Flow Characteristics of Packed Beds". *Experimental Thermal and Fluid Science* 1995 (10) 17-27.
- 2 - [2] Robert K. Niven. "Physical insight into the Ergun and Wen & Yu equations for fluid flow in packed and fluidised beds". *Chemical Engineering Science* 57 (2002) 527-534.
- 2 - [3] Mark L. Hentschel and Neil W. Page. „Selection of Descriptors for Particle Shape Characterization". *Part. Part. Syst. Charact.* 20 (2003) 25-38.
- 2 - [4] D.L Massart et al. "Handbook of Chemometrics and Qualimetrics : Part A". Elsevier 1997.
- 2 - [5] B. W. Rossiter and R.C. Baetzold. "Physical Methods of Chemistry. Vol IV. Determination of Thermodynamic Properties". Wiley Interscience Publication. 1992.
- 2 - [6] A.B. Yu, J. Bridgwater and A. Burbidge. "On Modeling of the packing of fine particles". *Powder Technology* 92 (1997) 185-194.
- 2 - [7] H. Y. Xie. D.W. Zhang. "Stokes shape factor and its application in the measurement of sphericity of non-spherical particles". *Powder Technology* 114 (2001) 102-105.
- 2 - [8] R.P. Chhabra, L. Agarwal, N.K. Sinha. "Drag on non-spherical particles: an evaluation of available methods". *Power Technology* 101 (1999) 288 – 295.

-
- 2 - [9] Z. L. Arsenijevic, Z.B. Grbavcic, R.V. Garic-Grulovic and F.K Zdankski. "Determination of non-spherical particle terminal velocity using particulate expansion data". *Power Technology* 103 (1999) 265-273.
- 2- [10] C.F. Mora, A.K.H. Kwan. "Sphericity, shape factor, and convexity measurement of coarse aggregate for concrete using digital image processing". *Cement and Concrete Research* 30 (2000) 351-358.
- 2 - [11] J. Tomeczek and H. Palugniok. "Kinetics of mineral matter transformation during coal combustion". *Fuel* 81 (2002) 1251-1258.
- 2 - [12] A.G. Borrego et al. ."Comparative petrographic and geochemical study of Puertollano oil shale kerogens". *Org. Geochem* 24, 3, 309-321, (1996).
- 2 -[13] B.P. Tissot and D.H. Welte. "Petroleum Formation and Occurrence". 2nd Edition, Berlin, Springer Verlag, 1984.

3. EFECTO DEL DIÁMETRO DE PARTÍCULA,
LA ALTURA DE LECHO Y EL FLUJO MÁSIKO EN
LA EXTRACCIÓN.

Símbolos utilizados.

A	[-],[-], [m ²]	Asimetría. Constante. Área.
Abs		Absorbancia.
B		Coeficiente.
b _i		Coeficiente.
C		Coeficiente.
C _{bitumen}	[g/l]	Concentración de bitumen.
C _p	[J/mol K]	Capacidad calorífica del fluido
c		Constante de ponderación de Huebe.
D		Rango.
D _a	[m ² /s]	Dispersión axial.
d		Diferencia. Constante de corte de Tukey.
d _p	[m]	Diámetro de partícula.
F		Distribución estadística F.
H		Hipótesis estadística.
h	[-]	Altura equivalente de lecho teórico reducida.
K		Kurtosis.
L	[m]	Altura de lecho.
m _p	[g]	Masa de partículas.
N		Número de equivalentes de plato teórico.
n		Número de datos
P	[bar]	Presión
Pe		Número de Peclet, $u_0 d_p / D_a$
p		Probabilidad

q	[kg/h]	Caudal másico.
R		Rendimiento de la extracción.
Re		Número de Reynolds, $\rho u_0 d_p / \mu$
r		Residuo. Coeficiente de correlación.
$S_{\max, \min}$		Valor singular máximo y mínimo.
T	[°C]	Temperatura.
T_{in}	[°C]	Temperatura de entrada
T_{out}	[°C]	Temperatura de salida
t	[s]	Tiempo.
t_{lecho}	[s]	Tiempo de residencia en el lecho.
t_{med}	[s]	Tiempo medio de las curvas de absorbancia.
x, z		Variable independiente
y		Variable respuesta
α		Coeficiente de extinción.
τ	[s]	Constante de tiempo de calentamiento.
ρ	[kg/m ³]	Densidad
μ	[Pa.s]	Viscosidad
δ		Estimación de la diferencia
σ		Desviación estándar.
κ		Número de condicionamiento
Φ		Variable de ponderación.
ω		Función de peso.

3. Efecto del diámetro de partícula, la altura de lecho y el flujo másico en la extracción.

3.1 Introducción.

En el proceso de extracción supercrítica en un lecho fijo no sólo tiene importancia el estudio del efecto de la temperatura y de la presión en el rendimiento de la operación, sino que también tienen importancia el efecto de las variables hidrodinámicas y de escala del lecho de extracción. A este respecto, el diámetro de partícula, la longitud del lecho y el flujo másico pueden modificar el rendimiento final de la extracción como consecuencia de fenómenos de transferencia de materia en el interior y en el exterior de la partícula o debido a la existencia de flujo no ideal en el lecho.

El diámetro de partícula puede ser un factor que controle la transferencia de materia, pero poco se ha estudiado este fenómeno en el campo de las pizarras bituminosas. Los estudios de la extracción supercrítica del carbón indican la existencia de una complicación adicional, motivada por el hecho de que las partículas presentan un contenido en materia orgánica que depende del diámetro. Este hecho, estudiado en el Capítulo 2 del presente trabajo, va a complicar el análisis de los resultados. En los trabajos de Kershaw [1] y Shah [2] se indica que en la extracción del carbón se han encontrado diferencias significativas en los rendimientos para diferentes tamaños de partícula utilizados.

La longitud del lecho de partículas puede afectar al rendimiento de la extracción de diferentes modos. Por un lado, la composición de la mezcla de extracción se modifica a lo largo del lecho de extracción, a medida que se extrae la materia orgánica del material. De este modo cambia la composición del fluido de extracción pudiéndose producir, al mismo tiempo, un cambio en la capacidad para solubilizar los productos de extracción o un cambio en la selectividad de los productos extraídos. Otro factor que puede afectar al rendimiento es el flujo no ideal a través del lecho fijo. Éste podría generar canales preferenciales para el flujo del fluido en el lecho. El flujo pistón en un lecho fijo constituye una situación ideal que requiere ciertas limitaciones [3, 4]:

- El diámetro del reactor (D) debe ser al menos 10 veces el diámetro de partícula (d_p): $D/d_p > 10$ [3].
- En los sistemas sólido-gas la longitud del lecho (L) debe ser al menos 50 veces el diámetro de partícula: $L/d_p > 50$.
- En los sistemas sólido-líquido, cuando se trabaja con un número de Reynolds bajo, es necesario tener una altura de lecho varios cientos de veces el diámetro de partícula.

En un lecho fijo las velocidades axiales varían con respecto a la posición radial. El perfil típico es plano en el centro del tubo y aumenta ligeramente hasta alcanzar un máximo a una distancia de un granulo de la pared y después disminuye rápidamente a cero en la pared. Los gradientes radiales dependen de la relación del diámetro del tubo al del granulo. Según Smith [4] , excluyendo el valor cero en la pared, la desviación entre la velocidad real a cualquier radio y el valor promedio para la totalidad del tubo es pequeña cuando $D/d_p > 30$. Para sistemas en los que la dispersión axial domina sobre la radial, el número de Peclet ($Pe = u_o d_p / D_a$) toma valores constantes a partir de números de Reynolds ($Re = \rho u_o d_p / \mu$) superiores a 40. Smith [4] recomienda un valor del número de Peclet igual a 2 para números de Reynolds superiores a 10, en el caso de gases. Para el caso de líquidos el número de Peclet toma valores inferiores.

En el caso de los fluidos supercríticos resulta difícil dar un criterio para el flujo pistón dada la naturaleza del fluido con propiedades intermedias entre líquido y gas. A tal respecto no se han encontrado trabajos que traten el comportamiento de los lechos fijos en estas condiciones.

Por otro lado, debe tenerse presente la existencia de zonas de calentamiento no uniforme, cuyo efecto puede incrementarse como consecuencia del flujo no ideal.

El flujo másico es una variable que va a modificar el coeficiente de transferencia externo entre la partícula y el fluido y por consiguiente puede modificar la transferencia de materia global.

Una forma de analizar el efecto de la dispersión en el lecho fijo es utilizando el concepto de la altura equivalente de plato teórico (HETP, Height Equivalent To a Theoretical Plate). Para ello, es necesario utilizar las cinéticas

de extracción para diferentes tamaños de partícula, diferentes alturas de lecho y velocidades de flujo en el lecho de extracción. Berna [5] analizó el efecto de la altura del lecho en la velocidad de extracción supercrítica de aceites esenciales. Estos autores utilizaron un modelo fenomenológico para la extracción (modelo de Sovová) determinando varios factores como responsables de la disminución de la eficiencia de la extracción: formación de agregados de partículas que incrementan la resistencia a la transferencia de materia y canales preferenciales en el lecho.

El presente estudio pretende determinar el efecto que el tamaño de partícula, la altura de lecho y el caudal tienen sobre el rendimiento de la extracción, por ser estas variables que son fácilmente manejables en el proceso de extracción. Al mismo tiempo, se va a analizar el efecto de la dispersión en la instalación haciendo uso del concepto de altura equivalente de plato.

El disolvente de extracción tiene gran importancia en el rendimiento de la extracción, como se discutió en el Capítulo 1. El tolueno ($T_c = 319^\circ\text{C}$, $P_c = 41$ bar) constituye una molécula adecuada para realizar los experimentos en el intervalo entre $300 - 400^\circ\text{C}$. En este intervalo los procesos de reacción secundaria de la materia orgánica para formar coque y el desprendimiento de volátiles son bajos.

Para estudiar el efecto de las variables, que aparecen durante el proceso de extracción, se va a utilizar el rendimiento de la extracción y la cantidad de materia orgánica residual en el material al final de la extracción como variables respuesta. Al mismo tiempo, un seguimiento de la cinética por absorbancia permitirá cuantificar el efecto de las variables de operación sobre la distribución de las cinéticas en el tiempo. Los datos procedentes de lechos de extracción están sometidos a una gran variabilidad y resulta difícil extraer conclusiones de la variabilidad asociada a estos datos. Esta variabilidad se ve incrementada como consecuencia de la alta temperatura y presión a las que se trabaja y su interacción con el sistema de control de la instalación. En este sentido, el análisis estadístico multivariable permite extraer información sobre la relación existente entre las diferentes variables del proceso y determinar que variables influyen de forma significativa.

Las pizarras bituminosas presentan un contenido en materia volátil y agua no ligada químicamente comprendido entre 1 y 1.5% peso. Su efecto es desconocido para la extracción. Sin embargo pueden afectar el proceso y dar falsos datos durante el seguimiento de la cinética por absorbancia. Este efecto será analizado en este capítulo.

3.2 Materiales y métodos.

3.2.1. Descripción de la instalación.

Los experimentos se han realizado en una planta piloto construida para trabajar con fluidos supercríticos. Esta planta fue construida como parte de los trabajos necesarios para completar los trabajos correspondientes a esta tesis doctoral. La instalación esta compuesta por los equipos que a continuación se detallan, Figura 3.1.

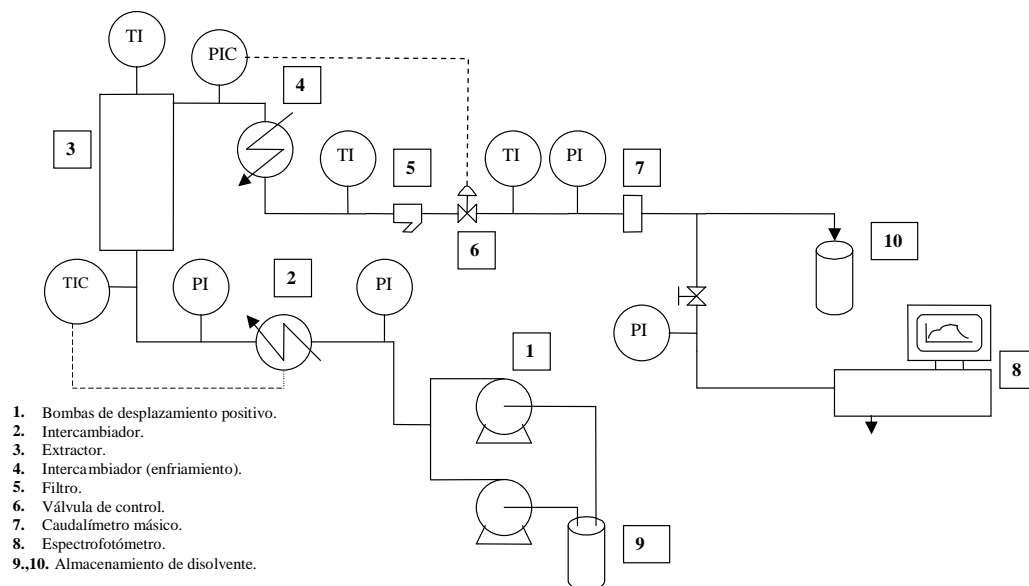


Figura 3.1. Diagrama de flujo de la instalación.

Extractor.

Está fabricado en acero inoxidable AISI 316 L, en un único bloque sin soldadura, el cual está rodeado de una resistencia eléctrica variable con una capacidad máxima de 1500 W que es gobernada por un controlador todo-nada. Las partículas de pizarra se depositan sobre una placa perforada que a su vez se encuentra sobre un lecho de partículas cerámicas esféricas. En la Figura 3.2 y 3.3 se indica la forma y dimensiones del extractor.

El flujo en el extractor fue en sentido contrario al de la gravedad. Una vez colocadas las partículas se colocaron sobre ellas anillos de relleno de acero inoxidable hasta completar el volumen total del lecho.

Bombas.

El fluido de extracción se impulsa con dos bombas dosificadoras Dosapro Milton Roy de presión máxima 260 bar, modelo MD 93 SF 6M 300/JVV2 y que proporcionan un caudal máximo cada una de 3.0 l/h. Para la operación se colocan en paralelo.

Horno.

El horno está formado por un serpentín helicoidal de ¼" de diámetro externo y 0.036" de espesor de pared con una longitud total de 5 metros construido en acero inoxidable AISI 316 L. El calentamiento del fluido se produce en el interior de una cámara cubierta con una resistencia cerámica con diámetro exterior de 229 mm y un diámetro interior de 127 mm siendo la longitud total 584 mm. El equipo fue suministrado por WATLOW. La potencia total instalada es de 4200 W con alimentación a 220 V. El horno está dotado de un controlador PID Philips-PMA modelo KS 40 que permite regular la temperatura del fluido a la salida.

Intercambiador de enfriamiento.

El intercambiador esta constituido por un serpentín de dos tubos concéntricos, en el que el fluido que circula por el interior es el líquido de proceso y por el exterior circula el agua fría. El diámetro externo del tubo interno es ¼" con 0.036" de espesor de pared. Por otro lado las características

del tubo externo son 3/8" de diámetro externo y 0.028" de espesor de pared. La longitud total del intercambiador es 1200 mm y está construido en AISI 316 L.

A la salida del intercambiador el fluido se hace pasar a través de un filtro HOKE 3000 de 30 micras. De este modo se eliminan las posibles partículas que pueden desprenderse del lecho y que podrían dañar a la válvula de regulación.

La instalación está dotada de dos válvulas de control para regular el flujo. La primera de ellas, es una válvula de control neumática suministrada por BADGER conectada a un controlador que permite regular de forma automática la presión en el lecho de extracción. La segunda, es una válvula manual micrométrica de aguja, modelo PARKER Serie 20 en acero inoxidable AISI 316.

La instalación está dotada de dos válvulas de seguridad Serie RH de PARKER que han sido taradas a una presión de 150 bares.

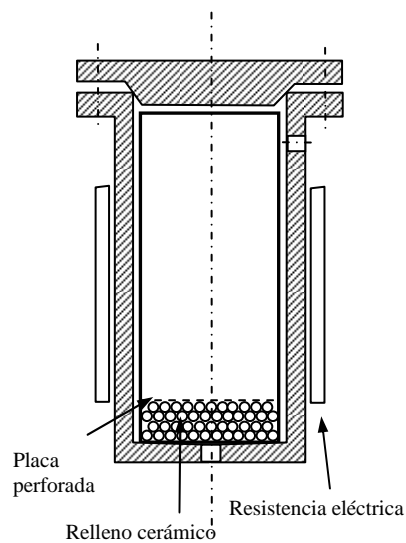


Figura 3.2. Vasija del extractor.

Instrumentación de medida.

La temperatura es medida con sondas PT-100. Elemento clase 1/3 DIN B, con ejecución a 3 hilos, con racor deslizante de acero inoxidable de rosca ¼" NPT macho y rango de temperatura entre $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $500\text{ }^{\circ}\text{C}$. En la Figura 3.3 se indica la ejecución especial realizada para el lecho fijo.

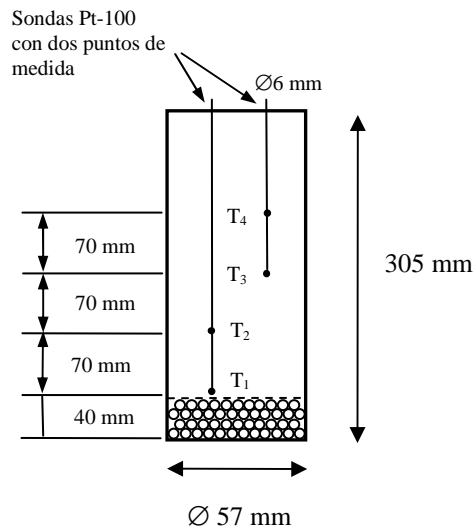


Figura 3.3. Lecho fijo utilizado para la extracción: dimensiones y posición de las sondas de temperatura.

La presión es medida con transmisores de presión tipo DESIGN TPR-18v2 conectados en las diferentes partes de la instalación.

El caudal es medido con un caudalímetro másico DANFOSS tipo MASS 3000.

Durante los experimentos las temperaturas, presiones y caudales fueron registradas en un sistema de adquisición de datos DESIGN-8000.

El espectrofotómetro utilizado es un UVIKON 920 combinado con un software de adquisición de datos de absorbancia. Se ha utilizado en línea con una celda de flujo Hellma de $390\text{ }\mu\text{l}$ y 10 mm de longitud de paso.

En el Apéndice 2 se muestra un ejemplo de las pruebas realizadas con la instalación para su ajuste y optimización para tomar datos experimentales.

Se utilizó tolueno químicamente puro suministrado por Panreac. Después de cada experiencia se separaron las mezclas bitumen-tolueno por destilación a presión atmosférica controlándose la temperatura en la cabeza de la columna de destilación. El tolueno puro y el destilado han sido comparados realizando un barrido de absorbancia en el espectro ultravioleta-visible, no encontrándose diferencia apreciable entre ambos espectros.

Los experimentos se han planificado de acuerdo a un diseño experimental. Por un lado, se ha estudiado el efecto que sobre la extracción tiene el diámetro de partícula y la altura de lecho considerando dos posibilidades: mineral sin ser desgasificado y mineral desgasificado. Por otro lado, se ha estudiado el efecto que sobre la extracción tienen la altura de lecho y el flujo másico a través del lecho.

3.2.1. Variables experimentales.

Los experimentos se han realizado utilizando partículas con gas y desgasificadas, en ambos casos se ha planteado un diseño 3^2 con 3 puntos centrales para estimar la variabilidad del proceso. A pesar de esta planificación existen variables que no son controlables de una forma directa por el experimentador. Las variables identificadas en este estudio se han dividido en dos grupos, aquellas controlables por el experimentador y aquellas que aún siendo controlables por el experimentador presentan variaciones como consecuencia de la dinámica del proceso.

3.2.1.1 Variables controlables.

Masa de partículas (o altura de lecho) (m_p).

Esta variable esta directamente relacionada con la altura de lecho, puesto que todas las experiencias se han realizado en el mismo lecho. Por ese motivo, no se ha incluido esta última variable y se han incluido los niveles 50 g, 175 g y 300 g .

Diámetro de partícula (d_p).

El diámetro de las partículas de mineral se ha dividido en tres fracciones, 1.41-2.00 mm, 5.00-6.30 mm y 10.00-12.30 mm.

Fracción de huecos (ϵ).

Como se ha visto en el Capítulo 2, esta variable depende del tamaño de partícula y por tanto, al modificar el tamaño de partícula se modifica la fracción de huecos. No se han considerado posibles efectos de compresión del lecho como consecuencia de la alta presión y por ello se han tomado los valores de la fracción de huecos obtenidos a presión atmosférica.

Caudal en la instalación (q).

Aunque el caudal es controlable en las bombas, este se ve sometido a oscilaciones como consecuencia del efecto de los cambios de la presión y la temperatura en la instalación.

3.2.1.2 Variables no controlables.

Este grupo comprende aquellas variables, que aún siendo controlables por el operador, presentan variaciones producidas por la propia dinámica del proceso, por el flujo no ideal o por un calentamiento no uniforme.

Temperatura en el lecho (T).

La temperatura fue controlada de forma directa por el sistema de control de la instalación, pero a pesar de ello existen diferencias entre las diferentes experiencias. Esta variabilidad está asociada a fenómenos aleatorios. El valor a controlar en todos los experimentos fue 375 °C.

Con el fin de reducir el número de variables la temperatura media del lecho fue calculada como la media aritmética de las cuatro sondas Pt100 colocadas a lo largo del lecho fijo. La disposición de las sondas está indicada

en la Figura 3.3. La expresión utilizada para calcular la temperatura media en el lecho ha sido la siguiente:

$$T = \frac{(T_1 + T_2 + T_3 + T_4)}{4} \text{ si la altura de lecho es máxima,}$$

$$T = \frac{(T_1 + T_2 + T_3)}{3} \text{ si la altura de lecho es media y}$$

$$T = \frac{(T_1 + T_2)}{2} \text{ si la altura de lecho es baja.} \quad [3-1]$$

Este valor corresponde al valor medio de la temperatura durante el periodo de operación estacionario.

Presión (P).

La válvula de control se encarga de regular la presión en el interior del lecho fijo. Aunque en todos los experimentos se fijó como presión de control 80 bares, la variabilidad del proceso produjo oscilaciones en los diferentes valores de presión. El valor utilizado corresponde al valor medio de la presión durante el periodo estacionario.

Flujo másico (q).

La bomba de desplazamiento positivo fue regulada para un caudal constante en todos los experimentos. Sin embargo las oscilaciones en la temperatura y en la presión generaron perturbaciones en el flujo medido en el caudalímetro. El valor utilizado en este trabajo corresponde al valor medio del caudal durante el periodo de operación estacionario.

Constante de tiempo del proceso (τ).

La velocidad de calentamiento del lecho puede influir en la cinética del proceso de extracción como se ha observado en algunos procesos de pirólisis [6-8]. Una forma de cuantificar la cinética de calentamiento es utilizando la constante de tiempo. Para ello se ha considerado la dinámica de calentamiento

del lecho fijo como la de un sistema de primer orden. Las temperaturas se han calculado de acuerdo a la ecuación [3-1].

La dinámica de calentamiento del lecho se puede asemejar a la de un sistema de primer orden para un sistema de mezcla completa en el que se produce una entrada en escalón de la temperatura. Se asumiría que la temperatura del sólido es aproximadamente igual a la del líquido que la rodea en cada instante. Realizando un balance de materia y energía para el sistema de un tanque de mezcla completa resulta

$$\rho_f \cdot C_p \cdot V \cdot \frac{dT}{dt} = \dot{m}_{in} \cdot C_p \cdot (T_{in} - T_{ref}) - \dot{m}_{out} \cdot C_p \cdot (T - T_{ref})$$

$$\dot{m}_{in} = \dot{m}_{out} = \dot{m}$$

$$\frac{\rho_f \cdot V}{\dot{m}} \cdot \frac{dT}{dt} = T_{in} - T \quad [3-2 a]$$

$$T = T_{lecho}$$

$$\tau \cdot \frac{dT_{lecho}}{dt} = T_{in} - T_{lecho}$$

La respuesta de un sistema de primer orden a una entrada en escalón proporciona la siguiente solución para la temperatura del lecho durante el periodo de calentamiento. Esta dinámica se utiliza para simular la dinámica de calentamiento de muchas instalaciones industriales.

$$\frac{T_{lecho}(t) - T_{lecho}(t=0)}{T_{lecho}(t \rightarrow \infty) - T_{lecho}(t=0)} = 1 - e^{-\frac{t}{\tau}} \quad [3-2 b]$$

La temperatura del lecho al comienzo de la extracción se ha considerado en todos los casos 20 °C.

Velocidad media del fluido (u_p).

La velocidad media del fluido en el espacio entre partículas influye en la transferencia de materia en el lecho. Su valor se ha estimado haciendo uso de la densidad del tolueno, obtenida a partir de la ecuación de estado de Lee-Kessler [9], la ecuación y el método empleado para resolverla se indica en el Apéndice 1. La fracción de huecos se ha obtenido en el Capítulo 2.

$$u_p = \frac{u_0}{\varepsilon} = \frac{1}{\varepsilon} \cdot \frac{q}{A_{lecho} \cdot \rho_{fluido}} \quad [3-3]$$

En donde A_{lecho} representa la sección transversal del lecho fijo y u_0 la velocidad espacial, en el lecho vacío. Estos valores se deben tomar con cautela, puesto que se desconocen los efectos de la compactación del lecho que se derivan de trabajar a alta presión sobre el lecho de partículas.

Tiempo de residencia en el lecho fijo (t_{lecho}).

Este valor indica el tiempo medio que el disolvente necesita para recorrer el lecho. El valor se ha obtenido a partir de la siguiente ecuación.

$$t_{lecho} = \frac{\text{Volumen}}{\text{Caudal}} = \frac{\varepsilon \cdot \left(\frac{m_{sólido}}{(1-\varepsilon) \cdot \rho_{pizarra}} \right)}{\frac{q}{\rho_{fluido}}} \quad [3-4]$$

3.2.1.3 Variables respuesta.

Diferentes variables pueden ser medidas como respuesta del sistema. Por un lado se va a considerar aquellas variables medidas en el mineral después de la extracción y por otro, aquellas variables que van a caracterizar la dinámica de la extracción.

Variables medidas en el mineral.

Rendimiento (R).

Esta variable es la más importante para el proceso de extracción. La expresión para su cálculo se indica más adelante en relación al contenido de materia orgánica.

Relación materia orgánica / materia inorgánica al final de la extracción (O/I)_f.

Representa la relación entre la masa de materia orgánica y la masa de materia inorgánica presente en el mineral al final de la extracción. La relación entre R y (O/I)_f es directa.

$$R[\%] = \frac{(O/I)_i - (O/I)_f}{(O/I)_i} \cdot 100 \quad [3-5]$$

En donde el (O/I)_i representa el valor del contenido de materia orgánica al principio de la extracción.

Por otro lado, el valor de las relaciones (O/I) se calcula a partir de los datos procedentes de la combustión del mineral. La siguiente expresión permite el cálculo a partir de los datos experimentales del contenido en cenizas.

$$(O/I) = \frac{100 - cenizas[\%]}{cenizas[\%]} \quad [3-6]$$

Variables asociadas a la cinética de extracción.

Las cinéticas del proceso de extracción se han llevado, en todos los casos, hasta condiciones en las que los valores de la absorbancia son asintóticos con el tiempo y toman valores próximos a cero, Figura 3.4. Esas condiciones indican que la cinética está prácticamente acabada y pueden considerarse las cinéticas como completas. Estos resultados permiten tratar a las curvas de absorbancia como funciones de distribución en el tiempo y utilizar diferentes parámetros derivados de la estadística para analizar los resultados.

Las colas de las cinéticas se podrían ajustar a una exponencial para extrapolar los valores para tiempos más largos. En este trabajo se han truncado a valores de absorbancia próximos a cero sin considerar la anterior extrapolación.

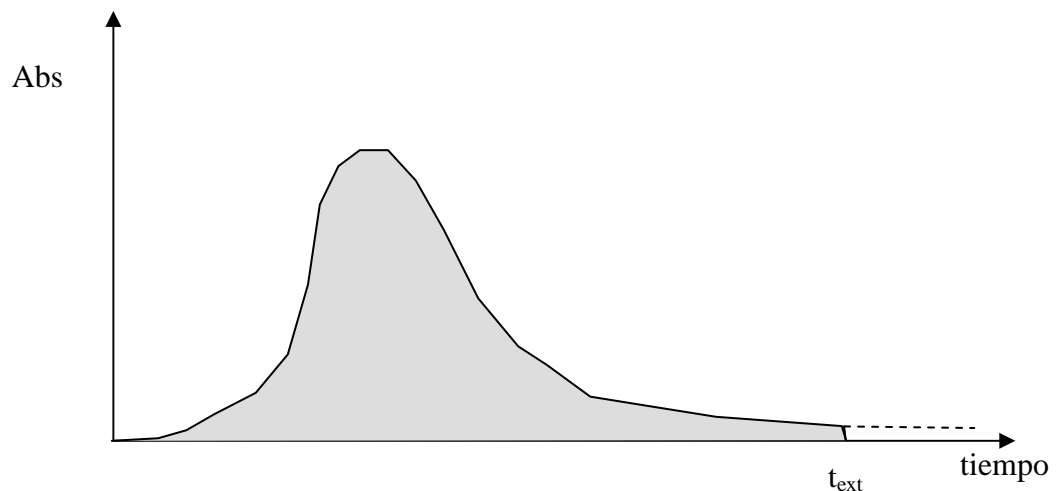


Figura 3.4. Cinéticas de extracción.

Tiempo medio de las curvas de absorbancia (t_{med}).

El tiempo medio de las curvas de absorbancia (Abs) se ha utilizado para caracterizar las cinéticas. Este valor está definido por la siguiente integral.

$$t_{med} = \frac{\int_0^{\infty} t \cdot Abs(t) \cdot dt}{\int_0^{\infty} Abs(t) \cdot dt} \quad [3-7]$$

Debe tenerse presente que las cinéticas de extracción se han llevado hasta valores próximos de absorbancia cero y tiempos finitos.

Desviación de las curvas de absorbancia (σ^2).

Este parámetro corresponde al segundo momento centrado con respecto a la media.

$$\sigma^2 = \frac{\int_0^{\infty} (t - t_{med})^2 \cdot Abs(t) \cdot dt}{\int_0^{\infty} Abs(t) \cdot dt} \quad [3-8]$$

Asimetría de las curvas de absorbancia(A).

La asimetría es un parámetro estadístico de una distribución que mide la simetría de los datos con respecto al valor medio. Su valor es cero para una variable con distribución simétrica, los valores positivos indican colas hacia la derecha y los valores negativos colas hacia la izquierda. Por lo general, un valor absoluto mayor que uno indica que la distribución es completamente asimétrica.

$$A = \frac{1}{\sigma^3} \frac{\int_0^{\infty} (t - t_{med})^3 \cdot Abs(t) \cdot dt}{\int_0^{\infty} Abs(t) \cdot dt} \quad [3-9]$$

Curtosis de las curvas de absorbancia (K).

La curtosis es un parámetro estadístico cuyo valor se relaciona con el cuarto momento centrado de una distribución. Una distribución normal toma el valor de cero. Por su parte, distribuciones con colas largas y poco apuntadas tendrán valores de K negativos, mientras que las distribuciones más apuntadas que la normal tomarán valores de K positivos.

$$K = \frac{1}{\sigma^4} \frac{\int_0^{\infty} (t - t_{med})^4 \cdot Abs(t) \cdot dt}{\int_0^{\infty} Abs(t) \cdot dt} - 3 \quad [3-10]$$

Aunque se han identificado un gran número de variables en la extracción, sólo el diámetro de partícula, la altura de lecho (o la masa de partículas), la temperatura, la presión y el caudal son modificables en la instalación. El resto de variables consideradas como, variables de entrada, resultan como combinación de las anteriores o están asociadas al material utilizado. Esto implica, por ejemplo, que fijado el diámetro resulta fijado el contenido de materia orgánica en el sólido y la fracción de huecos en el lecho fijo. En la Figura 3.5 se indica las variables descritas anteriormente en el contexto de la extracción.

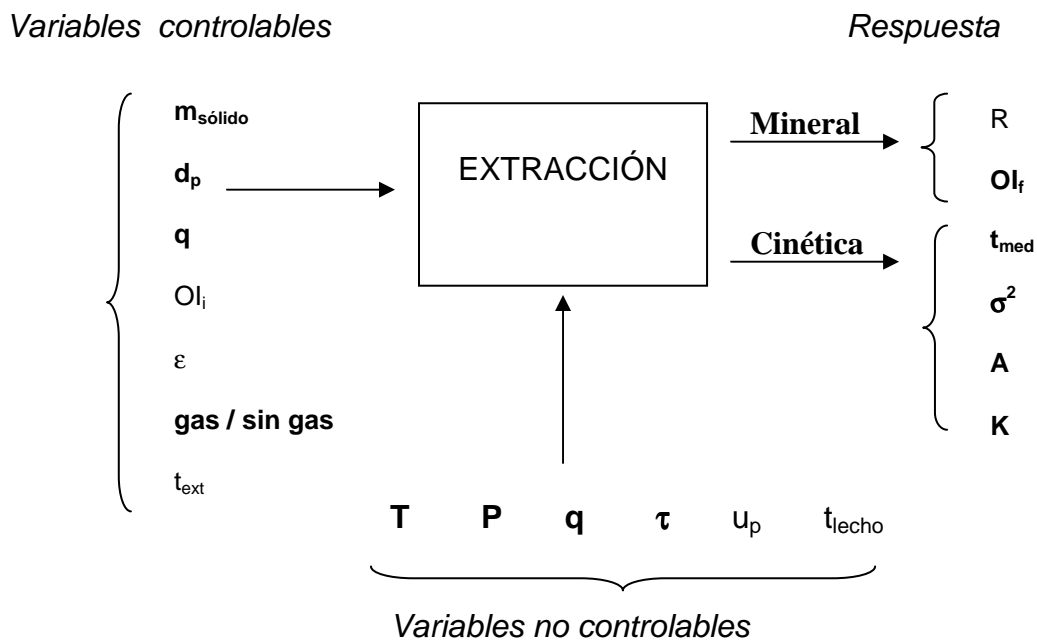


Figura 3.5. Relación entre las variables en la instalación.

3.3 Resultados experimentales y discusión.

Los datos experimentales se indican en las tablas siguientes. El tratamiento estadístico de los datos se ha realizado con programas desarrollados y probados por el autor con Mathematica V 4.0 . El código del programa se indica al final de este capítulo.

Para poder estudiar el efecto del tratamiento previo del mineral se han realizado dos series de experimentos. En la primera de ellas las partículas se han utilizado sin desgasificar y en el segundo grupo se han sometido a una eliminación de los volátiles tal y como se ha descrito en el Capítulo 2. En la Tabla 3.1 se muestra el plan experimental. En la Tabla 3.2, 3.3 y 3.4 se indican los resultados experimentales.

Tabla 3.1. Plan experimental.

Experimento	Con gas				Sin gas			
	$m_{\text{sólido}}$ [g]	d_p [mm]	Diseño experimental		$m_{\text{sólido}}$ [g]	d_p [mm]	Diseño experimental	
			$m_{\text{sólido}}$ [-]	d_p [-]			$m_{\text{sólido}}$ [-]	d_p [-]
1	300	11.15	1	1	300	11.15	1	1
2	300	5.65	1	0	300	5.65	1	0
3	300	1.70	1	-1	300	1.70	1	-1
4	50	11.15	-1	1	50	11.15	-1	1
5	50	5.65	-1	0	50	5.65	-1	0
6	50	1.70	-1	-1	50	1.70	-1	-1
7	175	11.15	0	1	175	11.15	0	1
8	175	5.65	0	0	175	5.65	0	0
9	175	1.70	0	-1	175	1.70	0	-1
10	175	5.65	0	0	175	5.65	0	0
11	175	5.65	0	0	175	5.65	0	0
12	175	5.65	0	0	175	5.65	0	0

Tabla 3.2. Resultados experimentales.

Experimento	Variables controlables						Variables respuesta (mineral)					
	$m_{\text{sólido}}[\text{g}]$	$d_p[\text{mm}]$	$\varepsilon [-]$	$Ol_i[\text{kg/kg}]$	$t_{\text{ext}}[\text{min}]$	$t_{\text{ext}}[\text{min}]$	Con gas			Sin gas		
							R[%]	σ_R [%]	$Ol_f[\text{kg/kg}]$	R[%]	σ_R [%]	$Ol_f[\text{kg/kg}]$
1	300	11.15	0.56	0.363	600	588	61.82	0.15	0.139	63.75	0.37	0.132
2	300	5.65	0.57	0.253	576	578	44.98	0.62	0.139	47.56	0.48	0.133
3	300	1.70	0.53	0.278	580	589	52.42	0.55	0.132	53.45	0.31	0.129
4	50	11.15	0.56	0.363	575	586	61.98	0.29	0.138	57.23	0.53	0.155
5	50	5.65	0.57	0.253	581	585	47.09	0.24	0.134	45.30	0.52	0.138
6	50	1.70	0.53	0.278	584	573	51.56	0.64	0.130	53.33	0.47	0.130
7	175	11.15	0.56	0.363	586	581	56.22	0.58	0.159	63.74	0.43	0.132
8	175	5.65	0.57	0.253	576	600	47.28	0.23	0.133	44.20	0.65	0.141
9	175	1.70	0.53	0.278	577	584	53.06	0.53	0.131	52.52	0.26	0.132
10	175	5.65	0.57	0.253	581	575	44.73	0.54	0.140	48.83	0.80	0.130
11	175	5.65	0.57	0.253	578	601	44.02	0.54	0.142	46.27	0.37	0.136
12	175	5.65	0.57	0.253	580	578	45.49	0.38	0.138	44.93	0.32	0.139

Tabla 3.3. Resultados experimentales.

Experimento	Variables no controlables											
	Con gas						Sin gas					
	T [°C]	P[bar]	q[kg/h]	τ [min]	u_p [mm/s]	t_{lecho} [s]	T [°C]	P[bar]	q[kg/h]	τ [min]	u_p [mm/s]	t_{lecho} [s]
1	378.2	77.4	5.6	22.9	3.3	74	376.6	78.4	5.4	23.3	3.4	71
2	377.4	79.6	5.6	22.5	3.1	74	375.5	81.0	5.4	23.8	3.3	69
3	381.5	78.7	5.5	23.1	3.6	59	379.8	78.9	5.5	22.9	3.7	57
4	378.5	79.3	5.6	15.6	3.3	12	374.4	76.8	5.4	14.8	3.4	12
5	374.7	79.6	5.6	16.4	3.2	12	373.1	77.0	5.5	18.6	3.2	12
6	377.4	79.5	5.6	14.9	3.6	10	378.6	78.5	5.6	14.3	3.5	10
7	376.7	80.0	5.6	20.2	3.3	43	377.9	80.4	5.6	20.1	3.3	43
8	376.1	80.4	5.5	21.9	3.1	42	374.6	80.3	5.5	20.1	3.1	42
9	377.3	77.8	5.5	20.7	3.6	34	379.1	79.3	5.5	19.8	3.6	34
10	375.1	79.8	5.5	21.6	3.0	43	374.0	80.7	5.4	21.3	3.1	42
11	378.4	79.8	5.5	19.5	3.1	43	375.7	80.1	5.5	22.1	3.3	40
12	373.0	79.2	5.6	20.1	3.2	41	375.6	78.3	5.4	21.7	3.3	40

Tabla 3.4. Resultados experimentales.

	Variables respuesta (cinética)									
	Con gas				Sin gas				Con gas	Sin gas
Experimento	t_{med} [min]	σ^2 [min ²]	A [-]	K [-]	t_{med} [min]	σ^2 [min ²]	A [-]	K [-]	ρ_{fluido} [kg/m ³]	ρ_{fluido} [kg/m ³]
1	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	324	320
2	192	12312	0.973	0.974	224	12022	1.034	0.635	341	328
3	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	315	309
4	215	9862	0.732	0.275	243	13861	0.842	0.311	323	322
5	222	13168	1.037	0.798	234	14192	0.922	0.285	329	337
6	208	15361	1.016	0.575	160	5536	1.300	1.284	317	327
7	190	13349	0.862	0.599	247	12672	0.743	0.002	330	332
8	186	12368	1.052	1.142	228	12508	1.133	0.927	341	336
9	178	14213	1.172	1.009	206	12927	1.111	0.831	320	318
10	194	13363	1.144	1.063	210	10526	1.322	1.544	345	336
11	196	12825	1.225	1.176	231	12539	1.092	0.815	340	324
12	200	12171	1.385	1.613	217	11287	1.163	1.053	327	341

nd = Los parámetros no son disponibles por que la absorbancia de las cinéticas de extracción presentó valores superiores a 4, los cuales no son recogidos por el espectrofotómetro.

Como se observa en los resultados anteriores el tamaño y la masa de partículas son fácilmente ajustables. Sin embargo, la temperatura, la presión y el caudal aunque son controlables se ven sometidos a perturbaciones.

Se va a determinar si existe una diferencia significativa entre los experimentos operados con gas y sin gas en cuanto a las condiciones de operación, es decir, si los experimentos realizados con las partículas con gas y sin gas se han llevado a cabo en las mismas condiciones de operación. El estadístico T^2 de Hotelling [10] constituye una herramienta muy útil para poder discernir este aspecto.

Se va a contrastar si existe diferencia significativa entre la temperatura, presión y caudal de los procesos operados con gas y sin gas. Para realizar este análisis se empleará el estadístico T^2 de Hotelling con las siguientes hipótesis:

$$H_0: \mu_{\text{gas}} = \mu_{\text{sin gas}} \text{ (hipótesis nula)}$$

$$H_1: \mu_{\text{gas}} \neq \mu_{\text{sin gas}} \text{ (hipótesis alternativa)}$$

Debe tenerse presente que μ es un vector de medias. De forma alternativa puede utilizarse el vector diferencia entre medias, d :

$$d = \mu_{\text{gas}} - \mu_{\text{sin gas}} \quad [3-11]$$

$$T^2 = (d - 0)^T \cdot S^{-1} \cdot (d - 0) \quad [3-12]$$

en dónde S es la matriz de covarianzas de la matriz de datos, X :

$$S = \frac{1}{N-1} \cdot (X^T X) \quad [3-13]$$

$$T_{k,m,\alpha}^2 = \frac{k \cdot (m-1)}{(m-k)} F_{k,m-1,\alpha} \quad [3-14]$$

Bajo la hipótesis nula el estadístico T^2 se distribuye como una T^2 -Hotelling. En donde k es el número de variables, en nuestro caso P , T y q . m es el número de datos, $(1-\alpha)$ es el grado de confianza y F es la distribución de probabilidad F .

La matriz de datos, X , para los experimentos toma el siguiente valor:

$$X = \begin{pmatrix} d_T [^{\circ}C] & d_P [bar] & d_q [kg/h] \\ 1.63 & -1.02 & 0.20 \\ 1.85 & -1.40 & 0.17 \\ 1.71 & -0.22 & 0.04 \\ 4.09 & 2.46 & 0.15 \\ 1.57 & 2.55 & 0.14 \\ -1.23 & 1.02 & -0.03 \\ -1.23 & -0.40 & 0.06 \\ 1.52 & 0.03 & -0.02 \\ -1.80 & -1.46 & -0.02 \\ 1.00 & -0.86 & 0.01 \\ 2.73 & -0.33 & 0.02 \\ -2.60 & 0.93 & 0.32 \end{pmatrix}$$

A partir de la cual resulta que $T^2 = 0.438$ lo que corresponde a un valor $p = 0.107$. Se acepta la hipótesis nula y se concluye, con un 95% de confianza, que las condiciones de operación: presión, temperatura, y caudal son iguales para los experimentos realizados con gas y sin gas.

Los valores medios y las desviaciones para los experimentos son 376.6 ± 0.9 °C, 79.2 ± 0.5 bar y 5.5 ± 0.1 kg/h.

Para el caso de la constante de tiempo (τ) debe comprobarse si existe una diferencia con respecto a los dos tratamientos, con gas y sin gas. La constante de tiempo de calentamiento no sólo depende de la cantidad de material introducido en el lecho, si no que también, está influida por el sistema de control del horno y su dinámica.

Los valores de m_p , d_p , T , P y q son los mismos para cada constante de tiempo de los experimentos con gas y sin gas. Para realizar el contraste se va a

calcular el vector diferencia de las constantes de tiempo, estando ambas muestras emparejadas, Tabla 3.5.

Tabla 3.5. Variables emparejadas para la constante de tiempo.

Experimento	$d_{\tau} = \tau_{\text{gas}} - \tau_{\text{sin gas}}$ [min]
1	-0.4
2	-1.3
3	0.2
4	0.8
5	-2.2
6	0.6
7	0.1
8	1.8
9	0.9
10	0.3
11	-2.6
12	-1.6

Como el tamaño de la muestra (n) es pequeño, $n < 30$, debe utilizarse la distribución t-Student. La hipótesis nula es $H_0: \delta = 0$, la hipótesis alternativa para un contraste bilateral es $H_1: \delta \neq 0$. El valor de δ ha sido estimado a partir de la diferencia de las medias (d) entre la constante de tiempo con gas y sin gas.

Tabla 3.6. Contraste de hipótesis para la diferencia de las constantes de tiempo entre el proceso con gas y sin gas.

	$t = \frac{\bar{d} - 0}{\frac{s_d}{\sqrt{n}}}$	$t_{(\alpha = 0,05, n_{\text{gas}} + n_{\text{sin gas}} - 2)}$	p
Gas/Sin gas $d_{\tau_{\text{gas}} - \tau_{\text{sin gas}}}$	0.724	2.201	0.484

Los resultados de la Tabla 3.6 indican que no existe un efecto significativo del tratamiento previo de las partículas sobre las constantes de tiempo. En base a lo anterior, se concluye que las partículas correspondientes a los tratamientos con gas y sin gas han sido sometidas en cada experimento (para el mismo tamaño de partícula y altura de lecho) a las mismas condiciones de calentamiento.

Se concluye que los experimentos con las partículas con gas y desgasificadas han sido realizados en las mismas condiciones de presión, temperatura, caudal y velocidad de calentamiento. Las variaciones son debidas a fenómenos aleatorios.

Las variables respuesta (R y O/I_{final}) se van a contrastar para poder determinar si el tratamiento previo (con gas/ sin gas) ha tenido algún efecto sobre la extracción. Para ello se va a calcular el vector diferencia de las correspondientes variables respuesta. Los valores de los vectores diferencia se muestran en la Tabla 3.7.

Tabla 3.7. Variables respuesta para el mineral: R y OI_f.

Experimento	d _{Rgas-Rsingas}	d _{OIgas-OIsingas}
1	-4.75	0.017
2	-1.79	0.005
3	2.83	-0.005
4	7.52	-0.027
5	-3.08	0.008
6	-0.54	0.002
7	4.10	-0.010
8	2.25	-0.002
9	-0.56	-0.002
10	1.93	-0.007
11	2.58	-0.007
12	1.03	-0.003

Como el tamaño de muestra de los datos de la Tabla 3.7 es pequeño, n_1 y $n_2 < 30$, debe utilizarse la distribución t-Student. La hipótesis nula es $H_0: \delta = 0$ la hipótesis alternativa para un contraste bilateral es $H_1: \delta \neq 0$. En donde el valor de δ ha sido estimado a partir de la diferencia entre las medias, d.

Tabla 3.8. Contraste de hipótesis para la diferencia entre el proceso con gas y sin gas.

	$t = \frac{\bar{d} - 0}{\frac{s_d}{\sqrt{n}}}$	$t_{(\alpha = 0,05, n_{gas} + n_{sin\ gas} - 2)}$	p
Gas/Sin gas d _{Rgas-Rsingas}	0.996	2.201	0.341
Gas/Sin gas d _{OIgas-OIsingas}	0.875	2.201	0.400

Los resultados de la Tabla 3.8 indican que no existe un efecto significativo del tratamiento previo de las partículas sobre el rendimiento de la extracción ni tampoco sobre la relación materia orgánica materia inorgánica en las partículas después de la extracción.

Un análisis similar se ha realizado con los parámetros derivados de las cinéticas. En la Tabla 3.9 se muestran los vectores diferencia y en la Tabla 3.10 el correspondiente contraste de hipótesis. Los resultados del análisis estadístico, Tabla 3.10, indican que existe una diferencia significativa entre los tiempos medios de las curvas de extracción con gas y sin gas. Para la varianza, el coeficiente de asimetría y el de curtosis no se observa una diferencia significativa.

Tabla 3.9. Variables respuesta para la dinámica: t_{med} , σ^2 , A y K.

Experimento	$d_{t_{med}gas-t_{med}sin}$	$d_{\sigma^2_{gas}-\sigma^2_{sin}}$	$d_{A_{gas}-A_{sin}}$	$d_{K_{gas}-K_{sin}}$
2	-32	291	-0.061	0.339
4	-28	-3999	-0.110	-0.036
5	-12	-1024	0.115	0.513
6	49	9825	-0.284	-0.709
7	-57	677	0.119	0.597
8	-42	-140	-0.081	0.215
9	-28	1285	0.061	0.178
10	-16	2838	-0.178	-0.481
11	-35	286	0.133	0.361
12	-18	884	0.222	0.560

* Los experimentos 1 y 3 no se indican por que las cinéticas no se pudieron registrar de forma completa por presentar una alta absorbancia.

Tabla 3.10. Contraste de hipótesis para los datos de las variables de la dinámica.

	$t = \frac{\bar{d} - 0}{\frac{s_d}{\sqrt{n}}}$	$t_{(\alpha=0,05, n_{gas}+n_{sin\ gas}-2)}$	p
$d_{tmedgas-tmedsin}$	2.466	2.262	0.036
$d_{\sigma 2gas-\sigma 2sin}$	0.976	2.262	0.355
$d_{A_{gas}-A_{sin}}$	0.127	2.262	0.902
$d_{K_{gas}-K_{sin}}$	1.100	2.262	0.300

Las partículas de mineral sin tratar tienen tiempos medios inferiores a los de las partículas de mineral que han sido desgasificadas. Esto está motivado por el desprendimiento de compuestos volátiles durante el proceso de calentamiento del lecho fijo en el caso de las partículas no desgasificadas. Este fenómeno influye únicamente sobre las cinéticas recogidas con el espectrofotómetro y no sobre el rendimiento de la extracción como se observó anteriormente.

Para poder observar si existe un efecto significativo del caudal sobre la extracción se ha aumentado el número de experimentos. Los datos experimentales se indican en la Tabla 3.11, 3.12 y 3.13. Estos experimentos se han realizado sometiendo al mineral a una desgasificación previa a la extracción.

Tabla 3.11. Resultados para los experimentos variando caudal.

Experimento	Variables controlables					Variables respuesta (mineral)		
	$m_{sólido}[g]$	$q^* [%]$	$\varepsilon [-]$	$Ol_i[kg/kg]$	$t_{ext}[min]$	$R[%]$	$\sigma_R[%]$	$Ol_f[kg/kg]$
1	50	40%	0.565	0.253	572	42.83	0.36	0.145
2	300	40%	0.565	0.253	560	36.02	0.17	0.162
3	50	80%	0.565	0.253	573	41.18	0.83	0.149
4	300	80%	0.565	0.253	574	38.70	0.16	0.155
5	175	60%	0.565	0.253	573	41.76	0.86	0.147

* Caudal indicado como porcentaje del máximo suministrado por las bombas.

Tabla 3.12. Resultados experimentales.

Experimento	Variables no controlables					
	T [°C]	P[bar]	Q[kg/h]	τ [min]	u_p [mm/s]	t_{lecho} [s]
1	376.7	78.2	3.7	32.5	2.20	10
2	381.8	78.3	3.6	36.6	2.29	56
3	372.0	78.6	5.8	27.8	3.26	7
4	378.8	82.7	5.9	26.5	3.19	40
5	384.3	78.7	4.9	30.7	3.16	24

Tabla 3.13. Resultados experimentales asociados a la dinámica.

Experimento	Variables respuesta (cinética)				
	t_{med} [min]	σ^2 [min ²]	A [-]	K [-]	ρ_{fluido} [kg/m ³]
1	232	11666	1.041	0.559	322
2	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	306
3	227	12825	1.085	0.592	341
4	213	10953	1.161	1.076	354
5	189	7033	1.175	1.153	300

nd = Los parámetros no son disponibles por que la absorbancia de las cinéticas de extracción presentó valores superiores a 4, los cuales no son recogidos por el espectrofotómetro.

El análisis de los datos experimentales obtenidos y la interrelación entre las variables no resulta sencilla de entender con una simple representación de los datos, por ello se ha hecho uso de las técnicas de análisis estadístico multivariable. Se ha realizado un análisis de correlación para determinar la dependencia entre las variables y de este modo poder eliminar aquellas variables que no tienen relevancia en el proceso.

El análisis de correlación es un método estadístico ampliamente utilizado en la ciencia para determinar la relación de dependencia entre variables [11,12]. Así, valores próximos a uno en el coeficiente de correlación indican que las variables no son independientes y se van a asociar de algún modo, es decir, entre ellas va a existir un grado de correlación. Tradicionalmente se suele utilizar el coeficiente de correlación de Pearson, el cual está basado en la suposición de que las variables tienen una dependencia lineal y existe una distribución normal de los datos [11,12]. Sin embargo, puede ocurrir que entre los datos exista una relación no lineal, la cual haría perder validez a este método.

Para dos variables, x e y el coeficiente de correlación de Pearson viene dado por la siguiente expresión:

$$r = \frac{\text{Cov}(x, y)}{s_x s_y} \quad [3 -15]$$

en dónde Cov (x, y) es la covarianza de x e y. s_x y s_y son las desviaciones típicas de las variables x e y.

El coeficiente de correlación de Spearman [12] es una prueba no paramétrica (lo que significa que no se realizan suposiciones sobre la función de distribución de los datos experimentales). Los datos se transforman en rangos de acuerdo a su valor numérico y luego para cada uno de los n pares de observaciones de ambas variables se calcula la diferencia entre los rangos de x e y, esto es D_i . Tomando los cuadrados de D_i y sumando para todas las n observaciones, el coeficiente de correlación de los rangos está dado por

$$r_s = 1 - \frac{6 \sum D_i^2}{n \cdot (n^2 - 1)} \quad [3 -16]$$

El uso del coeficiente de correlación de Spearman permite determinar relaciones no lineales entre las variables. El coeficiente de correlación de Pearson es muy sensible a la presencia de valores anómalos, los cuales tienden a inflar su valor. Sin embargo, el coeficiente de correlación de Spearman es mucho más robusto y elimina el efecto de la presencia de datos anómalos.

Haciendo uso de ambas técnicas se pueden observar los siguientes resultados. (1) Si los valores de ambos coeficientes de correlación son similares, existe poca probabilidad de que existan valores anómalos. (2) Si el coeficiente de Pearson es mucho más grande que el coeficiente de correlación de Spearman, probablemente existen datos anómalos. (3) Si el coeficiente de correlación de Pearson es más pequeño que el coeficiente de correlación de Spearman existe una correlación no lineal entre los datos.

Se va a comprobar si el coeficiente de correlación (r y r_s) es cero o no. El contraste de hipótesis será:

$$H_0: r = 0 \text{ (hipótesis nula)}$$

$$H_1: r \neq 0 \text{ (hipótesis alternativa)}$$

Las tablas que contienen los estadísticos de Spearman y Pearson se pueden obtener en manuales de estadística [12].

En la Tabla 3.14 y Tabla 3.15 se indican los coeficientes de correlación de Pearson y de Spearman para los datos correspondientes al análisis del mineral después de la extracción.

El análisis de los datos se puede dividir en dos grupos. Por un lado, las variables respuesta de la extracción (R y Ol_i), las cuales están correlacionadas con las variables controlables y no controlables. Y por otro lado, la correlación existente entre las variables controlables y las no controlables. En la Tabla 3.16 se han indicado las correlaciones significativas con el 95 % y el 99% de confianza.

Tabla 3.16. Coeficientes de correlación significativos.

	Variables		Spearman		Pearson	
	x	y	r_{xy}		r_{xy}	
Variables modificadas y	$m_{sólido}$	τ	0.599	**	0.431	*
	$m_{sólido}$	t_{lecho}	0.886	**	0.940	**
	ε	Ol_i	-0.831	**	-0.222	
	ε	u_p	-0.855	**	-0.645	**
	Ol_i	u_p	0.717	**	0.309	
	$m_{sólido}$	T	0.396	*	0.412	*
	ε	T	-0.456	*	-0.383	*
	t_{ext}	u_p	0.424	*	0.434	*
	τ	t_{lecho}	0.379	*	0.278	
	d_p	ε	0.261		0.520	**
Variables no controlables.	d_p	Ol_i	0.251		0.712	**
	t_{ext}	τ	-0.322		0.437	*
	q	τ	-0.331		-0.700	**
	q	u_p	0.192		0.793	**
	τ	u_p	-0.300		-0.654	**
	Variables respuesta	d_p	Ol_f	0.745	**	0.567
Ol_i		R	0.783	**	0.872	**
t_{ext}		R	0.545	**	0.469	*
τ		R	-0.517	**	-0.581	**
u_p		R	0.678	**	0.556	**
ε		R	-0.765	*	-0.452	*
ε		Ol_f	0.372	*	0.119	
u_p		Ol_f	-0.413	*	-0.017	
d_p		R	0.231		0.456	*
Ol_i		Ol_f	0.096		0.553	**
R	Ol_f	-0.218		0.432	*	

* 95% confianza ** 99% confianza.

Se ha seleccionado el estadístico de Spearman como parámetro para determinar si existe correlación entre las variables y el estadístico de Pearson para indicar una posible dependencia lineal. Se puede considerar que existe una dependencia lineal cuando los valores del coeficiente de Spearman y de Pearson son similares como anteriormente se indicó.

En el grupo de interacciones entre las variables controlables y las no controlables, Tabla 3.16, existe un subgrupo en el que las correlaciones son significativas con un 99%: $(m_{\text{sólido}}, \tau)$, $(m_{\text{sólido}}, t_{\text{lecho}})$, (ϵ, Ol_i) , (ϵ, u_p) , (Ol_i, u_p) . Dentro de ellas la interacción $(m_{\text{sólido}}, t_{\text{lecho}})$ y (ϵ, u_p) las cuales presentan una interacción significativa con un 99% para el estadístico de Pearson.

La interacción $(m_{\text{sólido}}, t_{\text{medio}})$ es positiva y muestra la interacción entre la masa del sólido y el tiempo medio de residencia en el lecho. Al aumentar la cantidad de partículas aumenta el tiempo necesario para que el fluido atraviese el lecho. Por otro lado, la interacción (ϵ, u_p) es negativa e indicaría el incremento de la velocidad en el espacio entre partículas al disminuir la fracción de huecos.

Se observa un grupo de interacciones $(m_{\text{sólido}}, \tau)$, (ϵ, Ol_i) y (Ol_i, u_p) que son significativas con un 99% para el estadístico de Spearman pero no para el de Pearson. Este hecho podría reflejar la existencia de una relación no lineal entre las variables. La interacción $(m_{\text{sólido}}, \tau)$ presenta una correlación positiva, la cual está de acuerdo con el aumento de las constantes de tiempo de calentamiento del lecho al aumentar la masa de sólido. Sin embargo, para las interacciones (ϵ, Ol_i) , con correlación negativa entre la fracción de huecos y el contenido de materia orgánica y la interacción (Ol_i, u_p) , entre el contenido de materia orgánica y la velocidad en el espacio entre partículas y con correlación positiva, no se encuentra una explicación tan directa.

La correlación negativa (ϵ, Ol_i) resulta no estar de acuerdo con lo esperado. El contenido de materia orgánica inicial, Ol_i , aumenta con el diámetro de partícula, tal y como se observó en el Capítulo 2. Por otro lado, la fracción de huecos tiende a aumentar con el tamaño de partícula. Como consecuencia de lo anterior la correlación entre la fracción de huecos y el contenido de materia orgánica debería presentar una correlación positiva. La interacción (Ol_i, u_p) , con correlación positiva, resulta difícil de interpretar puesto

que un aumento en el contenido de materia orgánica en el material original es debido a un aumento en el diámetro de partícula. Por su parte un aumento del tamaño de partícula produciría un aumento de la fracción de huecos y esto, una disminución en la velocidad en el espacio entre partículas.

El grupo de variables que presentan una más débil interacción, con un grado de significación del 95% para el estadístico de Spearman, es: $(m_{\text{sólido}}, T)$, (ϵ, T) , (t_{ext}, u_p) , (τ, t_{lecho}) . La interacción $(m_{\text{sólido}}, T)$ es positiva e indicaría un aumento de la temperatura media del lecho al aumentar su altura. Este factor está asociado a la posición que ocupa la resistencia eléctrica que rodea al extractor, lo que hace aumentar la temperatura media del fluido al aumentar la altura de lecho, ver Figura 3.2.

La interacción (ϵ, T) es negativa e indicaría que al aumentar la fracción de huecos disminuye la temperatura media del lecho. Un incremento en la fracción de huecos supone un mayor tamaño de partícula. Esto hace los gradientes radiales de temperatura sean mayores y que la zona fría se concentre en el centro de lecho como consecuencia del calentamiento radial. Nuevos experimentos ayudarían a determinar esta interacción.

La interacción (t_{ext}, u_p) es positiva e indica un aumento de la velocidad del fluido en el espacio entre partículas al aumentar el tiempo de extracción. Para esta interacción no se ha encontrado una explicación satisfactoria.

Finalmente, la interacción (τ, t_{lecho}) es positiva e indica un aumento de la constante de tiempo del periodo de calentamiento al aumentar el tiempo de residencia en el lecho. Ambas variables están correlacionadas positivamente con la masa de partículas en el lecho, lo cual justificaría esta dependencia.

En la Tabla 3.16 se han observado un grupo de variables que presentan correlación significativa con un 99% para el coeficiente de Spearman, estas son: (d_p, OI_f) , (OI_i, R) , (t_{ext}, R) , (τ, R) y (u_p, R) .

Entre el diámetro de partícula y el contenido de materia orgánica de las pizarras al final de la extracción, (d_p, OI_f) , existe una correlación positiva. Las partículas más grandes, las cuales poseen un mayor contenido de materia orgánica, van a necesitar tiempos más largos para que se extraiga el bitumen.

También podrían producirse reacciones secundarias de recombinación del bitumen que harían aumentar el contenido de materia orgánica residual en el material al final de la extracción.

El contenido de materia orgánica inicial (O_i) y el rendimiento (R) presentan una correlación positiva. El rendimiento aumenta al aumentar el contenido de materia orgánica inicial. Este comportamiento indicaría la complejidad de las reacciones de transformación que ocurren en el mineral, las cuales no se asemejan a una reacción de primer orden como se presupone en otros trabajos. Podría tratarse de dos reacciones en paralelo una para la degradación de enlaces débiles y otra para la degradación de enlaces fuertes en la que la proporción de ambos depende el contenido total de materia orgánica.

La relación entre el tiempo de extracción y el rendimiento (t_{ext}, R) presenta una correlación positiva. Esto implicaría que la cinética de extracción no se ha completado al cabo de aproximadamente 10 horas.

Entre la constante de tiempo de calentamiento y el rendimiento (τ, R) existe una correlación negativa. Este valor indica que lechos que presentan un calentamiento más lento presentan rendimientos más altos. No se han encontrado referencias de otros autores tratando este tema. Este comportamiento se podría explicar por el efecto de la temperatura en la velocidad de descomposición de la materia orgánica. Solamente existen referencias para los procesos de pirólisis a presión atmosférica [7,8], en donde los resultados dependen del yacimiento y del tamaño de partícula.

Finalmente entre la velocidad en el espacio entre partículas y el rendimiento (u_p, R) existe una correlación positiva. Este hecho podía estar motivado por que una mayor velocidad en el espacio entre partículas hace que se arrastren más rápidamente los productos de extracción y exista una menor proporción de reacciones secundarias del bitumen.

En las Tablas 3.17, 3.18, 3.19, 3.20 se muestran los valores de los coeficientes de correlación para las variables controlables y las no controlables así como los correspondientes a las variables que describen la dinámica de la cinética. Se van a discutir los datos correspondientes a la interacción entre las variables que caracterizan la dinámica del proceso (t_{med}, σ^2, A, K) y el resto de variables controlables y no controlables. El resto de interacciones entre las

variables controlables y no controlables fueron analizadas en el apartado anterior.

Como consecuencia del efecto del tratamiento de las partículas (con gas/sin gas) se observó diferencias en los tiempos medios de las curvas de distribución. Por ello se van a dividir los datos experimentales en dos grupos: aquellos en los que las partículas han sido tratadas y los que el mineral se introduce directamente en el lecho.

(Este espacio se ha dejado de forma intencional en blanco).

3. Efecto del diámetro de partícula, la altura de lecho y el flujo másico en la extracción.

**3. EFECTO DEL DIÁMETRO DE PARTÍCULA,
LA ALTURA DE LECHO Y EL FLUJO MÁSIKO EN
LA EXTRACCIÓN.**

Símbolos utilizados.

A	[-],[-], [m ²]	Asimetría. Constante. Área.
Abs		Absorbancia.
B		Coeficiente.
b _i		Coeficiente.
C		Coeficiente.
C _{bitumen}	[g/l]	Concentración de bitumen.
C _p	[J/mol K]	Capacidad calorífica del fluido
c		Constante de ponderación de Huebe.
D		Rango.
D _a	[m ² /s]	Dispersión axial.
d		Diferencia. Constante de corte de Tukey.
d _p	[m]	Diámetro de partícula.
F		Distribución estadística F.
H		Hipótesis estadística.
h	[-]	Altura equivalente de lecho teórico reducida.
K		Kurtosis.
L	[m]	Altura de lecho.
m _p	[g]	Masa de partículas.
N		Número de equivalentes de plato teórico.
n		Número de datos
P	[bar]	Presión
Pe		Número de Peclet, $u_0 d_p / D_a$
p		Probabilidad

q	[kg/h]	Caudal másico.
R		Rendimiento de la extracción.
Re		Número de Reynolds, $\rho u_0 d_p / \mu$
r		Residuo. Coeficiente de correlación.
$S_{\max, \min}$		Valor singular máximo y mínimo.
T	[°C]	Temperatura.
T_{in}	[°C]	Temperatura de entrada
T_{out}	[°C]	Temperatura de salida
t	[s]	Tiempo.
t_{lecho}	[s]	Tiempo de residencia en el lecho.
t_{med}	[s]	Tiempo medio de las curvas de absorbancia.
x, z		Variable independiente
y		Variable respuesta
α		Coeficiente de extinción.
τ	[s]	Constante de tiempo de calentamiento.
ρ	[kg/m ³]	Densidad
μ	[Pa.s]	Viscosidad
δ		Estimación de la diferencia
σ		Desviación estándar.
κ		Número de condicionamiento
Φ		Variable de ponderación.
ω		Función de peso.

3. Efecto del diámetro de partícula, la altura de lecho y el flujo másico en la extracción.

3.1 Introducción.

En el proceso de extracción supercrítica en un lecho fijo no sólo tiene importancia el estudio del efecto de la temperatura y de la presión en el rendimiento de la operación, sino que también tienen importancia el efecto de las variables hidrodinámicas y de escala del lecho de extracción. A este respecto, el diámetro de partícula, la longitud del lecho y el flujo másico pueden modificar el rendimiento final de la extracción como consecuencia de fenómenos de transferencia de materia en el interior y en el exterior de la partícula o debido a la existencia de flujo no ideal en el lecho.

El diámetro de partícula puede ser un factor que controle la transferencia de materia, pero poco se ha estudiado este fenómeno en el campo de las pizarras bituminosas. Los estudios de la extracción supercrítica del carbón indican la existencia de una complicación adicional, motivada por el hecho de que las partículas presentan un contenido en materia orgánica que depende del diámetro. Este hecho, estudiado en el Capítulo 2 del presente trabajo, va a complicar el análisis de los resultados. En los trabajos de Kershaw [1] y Shah [2] se indica que en la extracción del carbón se han encontrado diferencias significativas en los rendimientos para diferentes tamaños de partícula utilizados.

La longitud del lecho de partículas puede afectar al rendimiento de la extracción de diferentes modos. Por un lado, la composición de la mezcla de extracción se modifica a lo largo del lecho de extracción, a medida que se extrae la materia orgánica del material. De este modo cambia la composición del fluido de extracción pudiéndose producir, al mismo tiempo, un cambio en la capacidad para solubilizar los productos de extracción o un cambio en la selectividad de los productos extraídos. Otro factor que puede afectar al rendimiento es el flujo no ideal a través del lecho fijo. Éste podría generar canales preferenciales para el flujo del fluido en el lecho. El flujo pistón en un lecho fijo constituye una situación ideal que requiere ciertas limitaciones [3, 4]:

- El diámetro del reactor (D) debe ser al menos 10 veces el diámetro de partícula (d_p): $D/d_p > 10$ [3].
- En los sistemas sólido-gas la longitud del lecho (L) debe ser al menos 50 veces el diámetro de partícula: $L/d_p > 50$.
- En los sistemas sólido-líquido, cuando se trabaja con un número de Reynolds bajo, es necesario tener una altura de lecho varios cientos de veces el diámetro de partícula.

En un lecho fijo las velocidades axiales varían con respecto a la posición radial. El perfil típico es plano en el centro del tubo y aumenta ligeramente hasta alcanzar un máximo a una distancia de un granulo de la pared y después disminuye rápidamente a cero en la pared. Los gradientes radiales dependen de la relación del diámetro del tubo al del granulo. Según Smith [4] , excluyendo el valor cero en la pared, la desviación entre la velocidad real a cualquier radio y el valor promedio para la totalidad del tubo es pequeña cuando $D/d_p > 30$. Para sistemas en los que la dispersión axial domina sobre la radial, el número de Peclet ($Pe = u_o d_p / D_a$) toma valores constantes a partir de números de Reynolds ($Re = \rho u_o d_p / \mu$) superiores a 40. Smith [4] recomienda un valor del número de Peclet igual a 2 para números de Reynolds superiores a 10, en el caso de gases. Para el caso de líquidos el número de Peclet toma valores inferiores.

En el caso de los fluidos supercríticos resulta difícil dar un criterio para el flujo pistón dada la naturaleza del fluido con propiedades intermedias entre líquido y gas. A tal respecto no se han encontrado trabajos que traten el comportamiento de los lechos fijos en estas condiciones.

Por otro lado, debe tenerse presente la existencia de zonas de calentamiento no uniforme, cuyo efecto puede incrementarse como consecuencia del flujo no ideal.

El flujo másico es una variable que va a modificar el coeficiente de transferencia externo entre la partícula y el fluido y por consiguiente puede modificar la transferencia de materia global.

Una forma de analizar el efecto de la dispersión en el lecho fijo es utilizando el concepto de la altura equivalente de plato teórico (HETP, Height Equivalent To a Theoretical Plate). Para ello, es necesario utilizar las cinéticas

de extracción para diferentes tamaños de partícula, diferentes alturas de lecho y velocidades de flujo en el lecho de extracción. Berna [5] analizó el efecto de la altura del lecho en la velocidad de extracción supercrítica de aceites esenciales. Estos autores utilizaron un modelo fenomenológico para la extracción (modelo de Sovová) determinando varios factores como responsables de la disminución de la eficiencia de la extracción: formación de agregados de partículas que incrementan la resistencia a la transferencia de materia y canales preferenciales en el lecho.

El presente estudio pretende determinar el efecto que el tamaño de partícula, la altura de lecho y el caudal tienen sobre el rendimiento de la extracción, por ser estas variables que son fácilmente manejables en el proceso de extracción. Al mismo tiempo, se va a analizar el efecto de la dispersión en la instalación haciendo uso del concepto de altura equivalente de plato.

El disolvente de extracción tiene gran importancia en el rendimiento de la extracción, como se discutió en el Capítulo 1. El tolueno ($T_c = 319^\circ\text{C}$, $P_c = 41$ bar) constituye una molécula adecuada para realizar los experimentos en el intervalo entre $300 - 400^\circ\text{C}$. En este intervalo los procesos de reacción secundaria de la materia orgánica para formar coque y el desprendimiento de volátiles son bajos.

Para estudiar el efecto de las variables, que aparecen durante el proceso de extracción, se va a utilizar el rendimiento de la extracción y la cantidad de materia orgánica residual en el material al final de la extracción como variables respuesta. Al mismo tiempo, un seguimiento de la cinética por absorbancia permitirá cuantificar el efecto de las variables de operación sobre la distribución de las cinéticas en el tiempo. Los datos procedentes de lechos de extracción están sometidos a una gran variabilidad y resulta difícil extraer conclusiones de la variabilidad asociada a estos datos. Esta variabilidad se ve incrementada como consecuencia de la alta temperatura y presión a las que se trabaja y su interacción con el sistema de control de la instalación. En este sentido, el análisis estadístico multivariable permite extraer información sobre la relación existente entre las diferentes variables del proceso y determinar que variables influyen de forma significativa.

Las pizarras bituminosas presentan un contenido en materia volátil y agua no ligada químicamente comprendido entre 1 y 1.5% peso. Su efecto es desconocido para la extracción. Sin embargo pueden afectar el proceso y dar falsos datos durante el seguimiento de la cinética por absorbancia. Este efecto será analizado en este capítulo.

3.2 Materiales y métodos.

3.2.1. Descripción de la instalación.

Los experimentos se han realizado en una planta piloto construida para trabajar con fluidos supercríticos. Esta planta fue construida como parte de los trabajos necesarios para completar los trabajos correspondientes a esta tesis doctoral. La instalación esta compuesta por los equipos que a continuación se detallan, Figura 3.1.

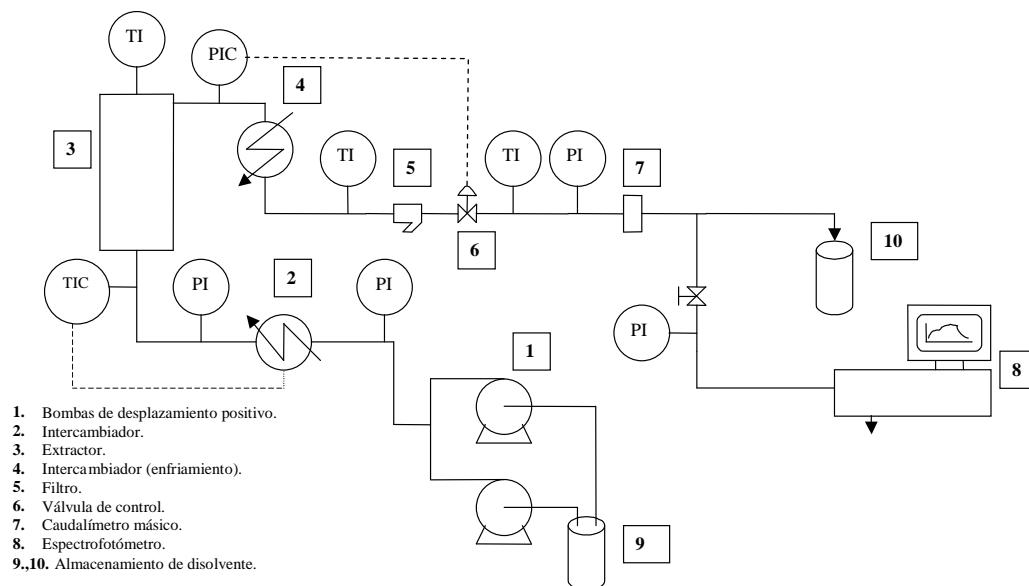


Figura 3.1. Diagrama de flujo de la instalación.

Extractor.

Está fabricado en acero inoxidable AISI 316 L, en un único bloque sin soldadura, el cual está rodeado de una resistencia eléctrica variable con una capacidad máxima de 1500 W que es gobernada por un controlador todo-nada. Las partículas de pizarra se depositan sobre una placa perforada que a su vez se encuentra sobre un lecho de partículas cerámicas esféricas. En la Figura 3.2 y 3.3 se indica la forma y dimensiones del extractor.

El flujo en el extractor fue en sentido contrario al de la gravedad. Una vez colocadas las partículas se colocaron sobre ellas anillos de relleno de acero inoxidable hasta completar el volumen total del lecho.

Bombas.

El fluido de extracción se impulsa con dos bombas dosificadoras Dosapro Milton Roy de presión máxima 260 bar, modelo MD 93 SF 6M 300/JVV2 y que proporcionan un caudal máximo cada una de 3.0 l/h. Para la operación se colocan en paralelo.

Horno.

El horno está formado por un serpentín helicoidal de ¼" de diámetro externo y 0.036" de espesor de pared con una longitud total de 5 metros construido en acero inoxidable AISI 316 L. El calentamiento del fluido se produce en el interior de una cámara cubierta con una resistencia cerámica con diámetro exterior de 229 mm y un diámetro interior de 127 mm siendo la longitud total 584 mm. El equipo fue suministrado por WATLOW. La potencia total instalada es de 4200 W con alimentación a 220 V. El horno está dotado de un controlador PID Philips-PMA modelo KS 40 que permite regular la temperatura del fluido a la salida.

Intercambiador de enfriamiento.

El intercambiador esta constituido por un serpentín de dos tubos concéntricos, en el que el fluido que circula por el interior es el líquido de proceso y por el exterior circula el agua fría. El diámetro externo del tubo interno es ¼" con 0.036" de espesor de pared. Por otro lado las características

del tubo externo son 3/8" de diámetro externo y 0.028" de espesor de pared. La longitud total del intercambiador es 1200 mm y está construido en AISI 316 L.

A la salida del intercambiador el fluido se hace pasar a través de un filtro HOKE 3000 de 30 micras. De este modo se eliminan las posibles partículas que pueden desprenderse del lecho y que podrían dañar a la válvula de regulación.

La instalación está dotada de dos válvulas de control para regular el flujo. La primera de ellas, es una válvula de control neumática suministrada por BADGER conectada a un controlador que permite regular de forma automática la presión en el lecho de extracción. La segunda, es una válvula manual micrométrica de aguja, modelo PARKER Serie 20 en acero inoxidable AISI 316.

La instalación está dotada de dos válvulas de seguridad Serie RH de PARKER que han sido taradas a una presión de 150 bares.

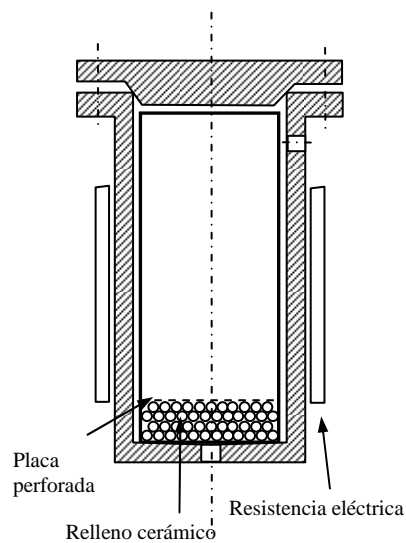


Figura 3.2. Vasija del extractor.

Instrumentación de medida.

La temperatura es medida con sondas PT-100. Elemento clase 1/3 DIN B, con ejecución a 3 hilos, con racor deslizante de acero inoxidable de rosca ¼" NPT macho y rango de temperatura entre $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $500\text{ }^{\circ}\text{C}$. En la Figura 3.3 se indica la ejecución especial realizada para el lecho fijo.

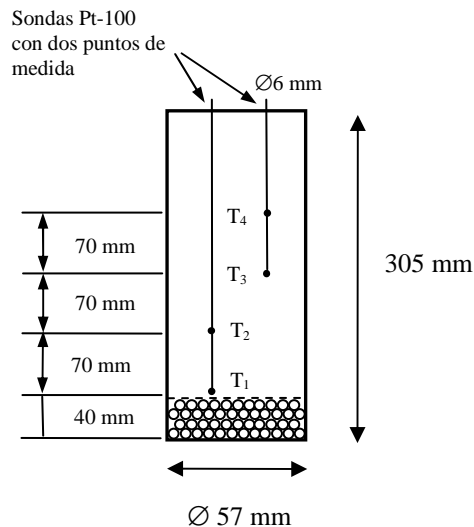


Figura 3.3. Lecho fijo utilizado para la extracción: dimensiones y posición de las sondas de temperatura.

La presión es medida con transmisores de presión tipo DESIGN TPR-18v2 conectados en las diferentes partes de la instalación.

El caudal es medido con un caudalímetro másico DANFOSS tipo MASS 3000.

Durante los experimentos las temperaturas, presiones y caudales fueron registradas en un sistema de adquisición de datos DESIGN-8000.

El espectrofotómetro utilizado es un UVIKON 920 combinado con un software de adquisición de datos de absorbancia. Se ha utilizado en línea con una celda de flujo Hellma de $390\text{ }\mu\text{l}$ y 10 mm de longitud de paso.

En el Apéndice 2 se muestra un ejemplo de las pruebas realizadas con la instalación para su ajuste y optimización para tomar datos experimentales.

Se utilizó tolueno químicamente puro suministrado por Panreac. Después de cada experiencia se separaron las mezclas bitumen-tolueno por destilación a presión atmosférica controlándose la temperatura en la cabeza de la columna de destilación. El tolueno puro y el destilado han sido comparados realizando un barrido de absorbancia en el espectro ultravioleta-visible, no encontrándose diferencia apreciable entre ambos espectros.

Los experimentos se han planificado de acuerdo a un diseño experimental. Por un lado, se ha estudiado el efecto que sobre la extracción tiene el diámetro de partícula y la altura de lecho considerando dos posibilidades: mineral sin ser desgasificado y mineral desgasificado. Por otro lado, se ha estudiado el efecto que sobre la extracción tienen la altura de lecho y el flujo másico a través del lecho.

3.2.1. Variables experimentales.

Los experimentos se han realizado utilizando partículas con gas y desgasificadas, en ambos casos se ha planteado un diseño 3^2 con 3 puntos centrales para estimar la variabilidad del proceso. A pesar de esta planificación existen variables que no son controlables de una forma directa por el experimentador. Las variables identificadas en este estudio se han dividido en dos grupos, aquellas controlables por el experimentador y aquellas que aún siendo controlables por el experimentador presentan variaciones como consecuencia de la dinámica del proceso.

3.2.1.1 Variables controlables.

Masa de partículas (o altura de lecho) (m_p).

Esta variable esta directamente relacionada con la altura de lecho, puesto que todas las experiencias se han realizado en el mismo lecho. Por ese motivo, no se ha incluido esta última variable y se han incluido los niveles 50 g, 175 g y 300 g .

Diámetro de partícula (d_p).

El diámetro de las partículas de mineral se ha dividido en tres fracciones, 1.41-2.00 mm, 5.00-6.30 mm y 10.00-12.30 mm.

Fracción de huecos (ϵ).

Como se ha visto en el Capítulo 2, esta variable depende del tamaño de partícula y por tanto, al modificar el tamaño de partícula se modifica la fracción de huecos. No se han considerado posibles efectos de compresión del lecho como consecuencia de la alta presión y por ello se han tomado los valores de la fracción de huecos obtenidos a presión atmosférica.

Caudal en la instalación (q).

Aunque el caudal es controlable en las bombas, este se ve sometido a oscilaciones como consecuencia del efecto de los cambios de la presión y la temperatura en la instalación.

3.2.1.2 Variables no controlables.

Este grupo comprende aquellas variables, que aún siendo controlables por el operador, presentan variaciones producidas por la propia dinámica del proceso, por el flujo no ideal o por un calentamiento no uniforme.

Temperatura en el lecho (T).

La temperatura fue controlada de forma directa por el sistema de control de la instalación, pero a pesar de ello existen diferencias entre las diferentes experiencias. Esta variabilidad esta asociada a fenómenos aleatorios. El valor a controlar en todos los experimentos fue 375 °C.

Con el fin de reducir el número de variables la temperatura media del lecho fue calculada como la media aritmética de las cuatro sondas Pt100 colocadas a lo largo del lecho fijo. La disposición de las sondas está indicada

en la Figura 3.3. La expresión utilizada para calcular la temperatura media en el lecho ha sido la siguiente:

$$T = \frac{(T_1 + T_2 + T_3 + T_4)}{4} \text{ si la altura de lecho es máxima,}$$

$$T = \frac{(T_1 + T_2 + T_3)}{3} \text{ si la altura de lecho es media y}$$

$$T = \frac{(T_1 + T_2)}{2} \text{ si la altura de lecho es baja.} \quad [3-1]$$

Este valor corresponde al valor medio de la temperatura durante el periodo de operación estacionario.

Presión (P).

La válvula de control se encarga de regular la presión en el interior del lecho fijo. Aunque en todos los experimentos se fijó como presión de control 80 bares, la variabilidad del proceso produjo oscilaciones en los diferentes valores de presión. El valor utilizado corresponde al valor medio de la presión durante el periodo estacionario.

Flujo másico (q).

La bomba de desplazamiento positivo fue regulada para un caudal constante en todos los experimentos. Sin embargo las oscilaciones en la temperatura y en la presión generaron perturbaciones en el flujo medido en el caudalímetro. El valor utilizado en este trabajo corresponde al valor medio del caudal durante el periodo de operación estacionario.

Constante de tiempo del proceso (τ).

La velocidad de calentamiento del lecho puede influir en la cinética del proceso de extracción como se ha observado en algunos procesos de pirólisis [6-8]. Una forma de cuantificar la cinética de calentamiento es utilizando la constante de tiempo. Para ello se ha considerado la dinámica de calentamiento

del lecho fijo como la de un sistema de primer orden. Las temperaturas se han calculado de acuerdo a la ecuación [3-1].

La dinámica de calentamiento del lecho se puede asemejar a la de un sistema de primer orden para un sistema de mezcla completa en el que se produce una entrada en escalón de la temperatura. Se asumiría que la temperatura del sólido es aproximadamente igual a la del líquido que la rodea en cada instante. Realizando un balance de materia y energía para el sistema de un tanque de mezcla completa resulta

$$\rho_f \cdot C_p \cdot V \cdot \frac{dT}{dt} = \dot{m}_{in} \cdot C_p \cdot (T_{in} - T_{ref}) - \dot{m}_{out} \cdot C_p \cdot (T - T_{ref})$$

$$\dot{m}_{in} = \dot{m}_{out} = \dot{m}$$

$$\frac{\rho_f \cdot V}{\dot{m}} \cdot \frac{dT}{dt} = T_{in} - T \quad [3-2 a]$$

$$T = T_{lecho}$$

$$\tau \cdot \frac{dT_{lecho}}{dt} = T_{in} - T_{lecho}$$

La respuesta de un sistema de primer orden a una entrada en escalón proporciona la siguiente solución para la temperatura del lecho durante el periodo de calentamiento. Esta dinámica se utiliza para simular la dinámica de calentamiento de muchas instalaciones industriales.

$$\frac{T_{lecho}(t) - T_{lecho}(t=0)}{T_{lecho}(t \rightarrow \infty) - T_{lecho}(t=0)} = 1 - e^{-\frac{t}{\tau}} \quad [3-2 b]$$

La temperatura del lecho al comienzo de la extracción se ha considerado en todos los casos 20 °C.

Velocidad media del fluido (u_p).

La velocidad media del fluido en el espacio entre partículas influye en la transferencia de materia en el lecho. Su valor se ha estimado haciendo uso de la densidad del tolueno, obtenida a partir de la ecuación de estado de Lee-Kessler [9], la ecuación y el método empleado para resolverla se indica en el Apéndice 1. La fracción de huecos se ha obtenido en el Capítulo 2.

$$u_p = \frac{u_0}{\varepsilon} = \frac{1}{\varepsilon} \cdot \frac{q}{A_{lecho} \cdot \rho_{fluido}} \quad [3-3]$$

En donde A_{lecho} representa la sección transversal del lecho fijo y u_0 la velocidad espacial, en el lecho vacío. Estos valores se deben tomar con cautela, puesto que se desconocen los efectos de la compactación del lecho que se derivan de trabajar a alta presión sobre el lecho de partículas.

Tiempo de residencia en el lecho fijo (t_{lecho}).

Este valor indica el tiempo medio que el disolvente necesita para recorrer el lecho. El valor se ha obtenido a partir de la siguiente ecuación.

$$t_{lecho} = \frac{\text{Volumen}}{\text{Caudal}} = \frac{\varepsilon \cdot \left(\frac{m_{sólido}}{(1-\varepsilon) \cdot \rho_{pizarra}} \right)}{\frac{q}{\rho_{fluido}}} \quad [3-4]$$

3.2.1.3 Variables respuesta.

Diferentes variables pueden ser medidas como respuesta del sistema. Por un lado se va a considerar aquellas variables medidas en el mineral después de la extracción y por otro, aquellas variables que van a caracterizar la dinámica de la extracción.

Variables medidas en el mineral.

Rendimiento (R).

Esta variable es la más importante para el proceso de extracción. La expresión para su cálculo se indica más adelante en relación al contenido de materia orgánica.

Relación materia orgánica / materia inorgánica al final de la extracción (O/I)_f.

Representa la relación entre la masa de materia orgánica y la masa de materia inorgánica presente en el mineral al final de la extracción. La relación entre R y (O/I)_f es directa.

$$R[\%] = \frac{(O/I)_i - (O/I)_f}{(O/I)_i} \cdot 100 \quad [3-5]$$

En donde el (O/I)_i representa el valor del contenido de materia orgánica al principio de la extracción.

Por otro lado, el valor de las relaciones (O/I) se calcula a partir de los datos procedentes de la combustión del mineral. La siguiente expresión permite el cálculo a partir de los datos experimentales del contenido en cenizas.

$$(O/I) = \frac{100 - cenizas[\%]}{cenizas[\%]} \quad [3-6]$$

Variables asociadas a la cinética de extracción.

Las cinéticas del proceso de extracción se han llevado, en todos los casos, hasta condiciones en las que los valores de la absorbancia son asintóticos con el tiempo y toman valores próximos a cero, Figura 3.4. Esas condiciones indican que la cinética está prácticamente acabada y pueden considerarse las cinéticas como completas. Estos resultados permiten tratar a las curvas de absorbancia como funciones de distribución en el tiempo y utilizar diferentes parámetros derivados de la estadística para analizar los resultados.

Las colas de las cinéticas se podrían ajustar a una exponencial para extrapolar los valores para tiempos más largos. En este trabajo se han truncado a valores de absorbancia próximos a cero sin considerar la anterior extrapolación.

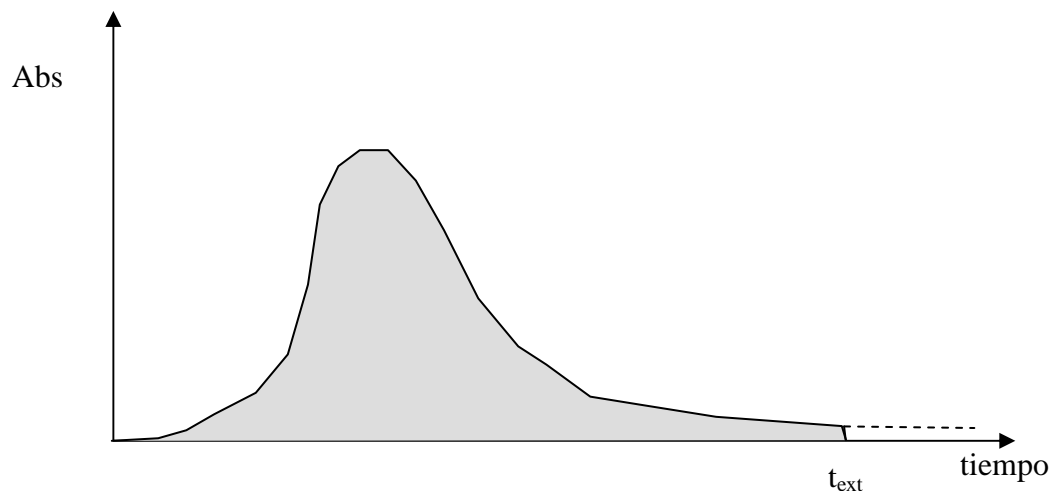


Figura 3.4. Cinéticas de extracción.

Tiempo medio de las curvas de absorbancia (t_{med}).

El tiempo medio de las curvas de absorbancia (Abs) se ha utilizado para caracterizar las cinéticas. Este valor está definido por la siguiente integral.

$$t_{med} = \frac{\int_0^{\infty} t \cdot Abs(t) \cdot dt}{\int_0^{\infty} Abs(t) \cdot dt} \quad [3-7]$$

Debe tenerse presente que las cinéticas de extracción se han llevado hasta valores próximos de absorbancia cero y tiempos finitos.

Desviación de las curvas de absorbancia (σ^2).

Este parámetro corresponde al segundo momento centrado con respecto a la media.

$$\sigma^2 = \frac{\int_0^{\infty} (t - t_{med})^2 \cdot Abs(t) \cdot dt}{\int_0^{\infty} Abs(t) \cdot dt} \quad [3-8]$$

Asimetría de las curvas de absorbancia(A).

La asimetría es un parámetro estadístico de una distribución que mide la simetría de los datos con respecto al valor medio. Su valor es cero para una variable con distribución simétrica, los valores positivos indican colas hacia la derecha y los valores negativos colas hacia la izquierda. Por lo general, un valor absoluto mayor que uno indica que la distribución es completamente asimétrica.

$$A = \frac{1}{\sigma^3} \frac{\int_0^{\infty} (t - t_{med})^3 \cdot Abs(t) \cdot dt}{\int_0^{\infty} Abs(t) \cdot dt} \quad [3-9]$$

Curtosis de las curvas de absorbancia (K).

La curtosis es un parámetro estadístico cuyo valor se relaciona con el cuarto momento centrado de una distribución. Una distribución normal toma el valor de cero. Por su parte, distribuciones con colas largas y poco apuntadas tendrán valores de K negativos, mientras que las distribuciones más apuntadas que la normal tomarán valores de K positivos.

$$K = \frac{1}{\sigma^4} \frac{\int_0^{\infty} (t - t_{med})^4 \cdot Abs(t) \cdot dt}{\int_0^{\infty} Abs(t) \cdot dt} - 3 \quad [3-10]$$

Aunque se han identificado un gran número de variables en la extracción, sólo el diámetro de partícula, la altura de lecho (o la masa de partículas), la temperatura, la presión y el caudal son modificables en la instalación. El resto de variables consideradas como, variables de entrada, resultan como combinación de las anteriores o están asociadas al material utilizado. Esto implica, por ejemplo, que fijado el diámetro resulta fijado el contenido de materia orgánica en el sólido y la fracción de huecos en el lecho fijo. En la Figura 3.5 se indica las variables descritas anteriormente en el contexto de la extracción.

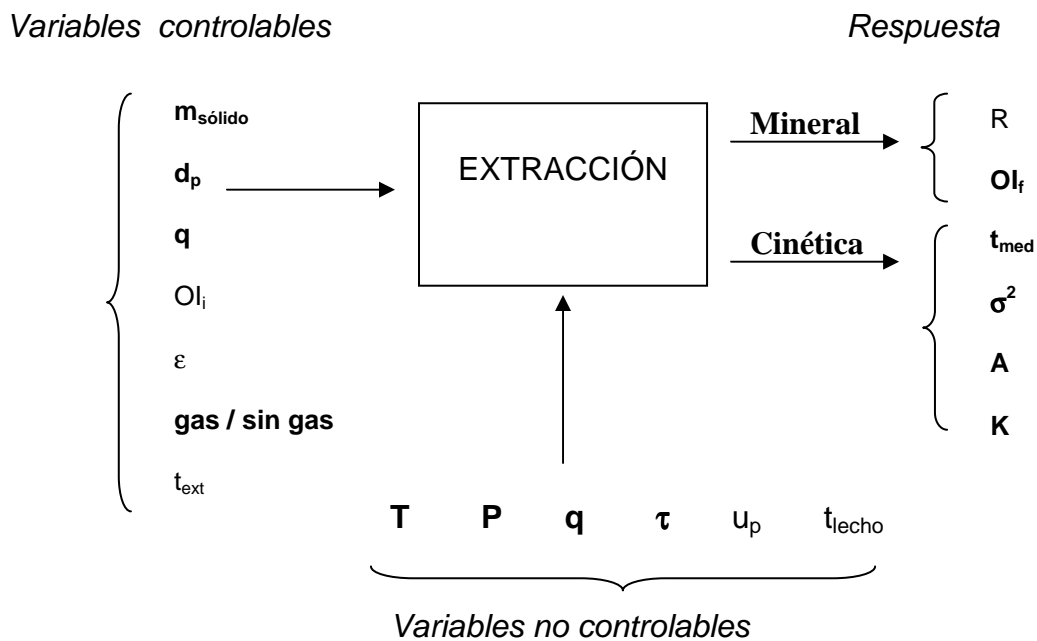


Figura 3.5. Relación entre las variables en la instalación.

3.3 Resultados experimentales y discusión.

Los datos experimentales se indican en las tablas siguientes. El tratamiento estadístico de los datos se ha realizado con programas desarrollados y probados por el autor con Mathematica V 4.0 . El código del programa se indica al final de este capítulo.

Para poder estudiar el efecto del tratamiento previo del mineral se han realizado dos series de experimentos. En la primera de ellas las partículas se han utilizado sin desgasificar y en el segundo grupo se han sometido a una eliminación de los volátiles tal y como se ha descrito en el Capítulo 2. En la Tabla 3.1 se muestra el plan experimental. En la Tabla 3.2, 3.3 y 3.4 se indican los resultados experimentales.

Tabla 3.1. Plan experimental.

Experimento	Con gas				Sin gas			
	$m_{\text{sólido}}$ [g]	d_p [mm]	Diseño experimental		$m_{\text{sólido}}$ [g]	d_p [mm]	Diseño experimental	
			$m_{\text{sólido}}$ [-]	d_p [-]			$m_{\text{sólido}}$ [-]	d_p [-]
1	300	11.15	1	1	300	11.15	1	1
2	300	5.65	1	0	300	5.65	1	0
3	300	1.70	1	-1	300	1.70	1	-1
4	50	11.15	-1	1	50	11.15	-1	1
5	50	5.65	-1	0	50	5.65	-1	0
6	50	1.70	-1	-1	50	1.70	-1	-1
7	175	11.15	0	1	175	11.15	0	1
8	175	5.65	0	0	175	5.65	0	0
9	175	1.70	0	-1	175	1.70	0	-1
10	175	5.65	0	0	175	5.65	0	0
11	175	5.65	0	0	175	5.65	0	0
12	175	5.65	0	0	175	5.65	0	0

Tabla 3.2. Resultados experimentales.

Experimento	Variables controlables						Variables respuesta (mineral)					
	$m_{\text{sólido}}[\text{g}]$	$d_p[\text{mm}]$	$\varepsilon [-]$	$Ol_i[\text{kg/kg}]$	$t_{\text{ext}}[\text{min}]$	$t_{\text{ext}}[\text{min}]$	Con gas			Sin gas		
							R[%]	σ_R [%]	$Ol_f[\text{kg/kg}]$	R[%]	σ_R [%]	$Ol_f[\text{kg/kg}]$
1	300	11.15	0.56	0.363	600	588	61.82	0.15	0.139	63.75	0.37	0.132
2	300	5.65	0.57	0.253	576	578	44.98	0.62	0.139	47.56	0.48	0.133
3	300	1.70	0.53	0.278	580	589	52.42	0.55	0.132	53.45	0.31	0.129
4	50	11.15	0.56	0.363	575	586	61.98	0.29	0.138	57.23	0.53	0.155
5	50	5.65	0.57	0.253	581	585	47.09	0.24	0.134	45.30	0.52	0.138
6	50	1.70	0.53	0.278	584	573	51.56	0.64	0.130	53.33	0.47	0.130
7	175	11.15	0.56	0.363	586	581	56.22	0.58	0.159	63.74	0.43	0.132
8	175	5.65	0.57	0.253	576	600	47.28	0.23	0.133	44.20	0.65	0.141
9	175	1.70	0.53	0.278	577	584	53.06	0.53	0.131	52.52	0.26	0.132
10	175	5.65	0.57	0.253	581	575	44.73	0.54	0.140	48.83	0.80	0.130
11	175	5.65	0.57	0.253	578	601	44.02	0.54	0.142	46.27	0.37	0.136
12	175	5.65	0.57	0.253	580	578	45.49	0.38	0.138	44.93	0.32	0.139

Tabla 3.3. Resultados experimentales.

Experimento	Variables no controlables											
	Con gas						Sin gas					
	T [°C]	P[bar]	q[kg/h]	τ [min]	u_p [mm/s]	t_{lecho} [s]	T [°C]	P[bar]	q[kg/h]	τ [min]	u_p [mm/s]	t_{lecho} [s]
1	378.2	77.4	5.6	22.9	3.3	74	376.6	78.4	5.4	23.3	3.4	71
2	377.4	79.6	5.6	22.5	3.1	74	375.5	81.0	5.4	23.8	3.3	69
3	381.5	78.7	5.5	23.1	3.6	59	379.8	78.9	5.5	22.9	3.7	57
4	378.5	79.3	5.6	15.6	3.3	12	374.4	76.8	5.4	14.8	3.4	12
5	374.7	79.6	5.6	16.4	3.2	12	373.1	77.0	5.5	18.6	3.2	12
6	377.4	79.5	5.6	14.9	3.6	10	378.6	78.5	5.6	14.3	3.5	10
7	376.7	80.0	5.6	20.2	3.3	43	377.9	80.4	5.6	20.1	3.3	43
8	376.1	80.4	5.5	21.9	3.1	42	374.6	80.3	5.5	20.1	3.1	42
9	377.3	77.8	5.5	20.7	3.6	34	379.1	79.3	5.5	19.8	3.6	34
10	375.1	79.8	5.5	21.6	3.0	43	374.0	80.7	5.4	21.3	3.1	42
11	378.4	79.8	5.5	19.5	3.1	43	375.7	80.1	5.5	22.1	3.3	40
12	373.0	79.2	5.6	20.1	3.2	41	375.6	78.3	5.4	21.7	3.3	40

Tabla 3.4. Resultados experimentales.

	Variables respuesta (cinética)									
	Con gas				Sin gas				Con gas	Sin gas
Experimento	t_{med} [min]	σ^2 [min ²]	A [-]	K [-]	t_{med} [min]	σ^2 [min ²]	A [-]	K [-]	ρ_{fluido} [kg/m ³]	ρ_{fluido} [kg/m ³]
1	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	324	320
2	192	12312	0.973	0.974	224	12022	1.034	0.635	341	328
3	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	315	309
4	215	9862	0.732	0.275	243	13861	0.842	0.311	323	322
5	222	13168	1.037	0.798	234	14192	0.922	0.285	329	337
6	208	15361	1.016	0.575	160	5536	1.300	1.284	317	327
7	190	13349	0.862	0.599	247	12672	0.743	0.002	330	332
8	186	12368	1.052	1.142	228	12508	1.133	0.927	341	336
9	178	14213	1.172	1.009	206	12927	1.111	0.831	320	318
10	194	13363	1.144	1.063	210	10526	1.322	1.544	345	336
11	196	12825	1.225	1.176	231	12539	1.092	0.815	340	324
12	200	12171	1.385	1.613	217	11287	1.163	1.053	327	341

nd = Los parámetros no son disponibles por que la absorbancia de las cinéticas de extracción presentó valores superiores a 4, los cuales no son recogidos por el espectrofotómetro.

Como se observa en los resultados anteriores el tamaño y la masa de partículas son fácilmente ajustables. Sin embargo, la temperatura, la presión y el caudal aunque son controlables se ven sometidos a perturbaciones.

Se va a determinar si existe una diferencia significativa entre los experimentos operados con gas y sin gas en cuanto a las condiciones de operación, es decir, si los experimentos realizados con las partículas con gas y sin gas se han llevado a cabo en las mismas condiciones de operación. El estadístico T^2 de Hotelling [10] constituye una herramienta muy útil para poder discernir este aspecto.

Se va a contrastar si existe diferencia significativa entre la temperatura, presión y caudal de los procesos operados con gas y sin gas. Para realizar este análisis se empleará el estadístico T^2 de Hotelling con las siguientes hipótesis:

$$H_0: \mu_{\text{gas}} = \mu_{\text{sin gas}} \text{ (hipótesis nula)}$$

$$H_1: \mu_{\text{gas}} \neq \mu_{\text{sin gas}} \text{ (hipótesis alternativa)}$$

Debe tenerse presente que μ es un vector de medias. De forma alternativa puede utilizarse el vector diferencia entre medias, d :

$$d = \mu_{\text{gas}} - \mu_{\text{sin gas}} \quad [3-11]$$

$$T^2 = (d - 0)^T \cdot S^{-1} \cdot (d - 0) \quad [3-12]$$

en dónde S es la matriz de covarianzas de la matriz de datos, X :

$$S = \frac{1}{N-1} \cdot (X^T X) \quad [3-13]$$

$$T_{k,m,\alpha}^2 = \frac{k \cdot (m-1)}{(m-k)} F_{k,m-1,\alpha} \quad [3-14]$$

Bajo la hipótesis nula el estadístico T^2 se distribuye como una T^2 -Hotelling. En donde k es el número de variables, en nuestro caso P , T y q . m es el número de datos, $(1-\alpha)$ es el grado de confianza y F es la distribución de probabilidad F .

La matriz de datos, X , para los experimentos toma el siguiente valor:

$$X = \begin{pmatrix} d_T [^\circ C] & d_P [bar] & d_q [kg/h] \\ 1.63 & -1.02 & 0.20 \\ 1.85 & -1.40 & 0.17 \\ 1.71 & -0.22 & 0.04 \\ 4.09 & 2.46 & 0.15 \\ 1.57 & 2.55 & 0.14 \\ -1.23 & 1.02 & -0.03 \\ -1.23 & -0.40 & 0.06 \\ 1.52 & 0.03 & -0.02 \\ -1.80 & -1.46 & -0.02 \\ 1.00 & -0.86 & 0.01 \\ 2.73 & -0.33 & 0.02 \\ -2.60 & 0.93 & 0.32 \end{pmatrix}$$

A partir de la cual resulta que $T^2 = 0.438$ lo que corresponde a un valor $p = 0.107$. Se acepta la hipótesis nula y se concluye, con un 95% de confianza, que las condiciones de operación: presión, temperatura, y caudal son iguales para los experimentos realizados con gas y sin gas.

Los valores medios y las desviaciones para los experimentos son 376.6 ± 0.9 °C, 79.2 ± 0.5 bar y 5.5 ± 0.1 kg/h.

Para el caso de la constante de tiempo (τ) debe comprobarse si existe una diferencia con respecto a los dos tratamientos, con gas y sin gas. La constante de tiempo de calentamiento no sólo depende de la cantidad de material introducido en el lecho, si no que también, está influida por el sistema de control del horno y su dinámica.

Los valores de m_p , d_p , T , P y q son los mimos para cada constante de tiempo de los experimentos con gas y sin gas. Para realizar el contraste se va a

calcular el vector diferencia de las constantes de tiempo, estando ambas muestras emparejadas, Tabla 3.5.

Tabla 3.5. Variables emparejadas para la constante de tiempo.

Experimento	$d_{\tau} = \tau_{\text{gas}} - \tau_{\text{sin gas}}$ [min]
1	-0.4
2	-1.3
3	0.2
4	0.8
5	-2.2
6	0.6
7	0.1
8	1.8
9	0.9
10	0.3
11	-2.6
12	-1.6

Como el tamaño de la muestra (n) es pequeño, $n < 30$, debe utilizarse la distribución t-Student. La hipótesis nula es $H_0: \delta = 0$, la hipótesis alternativa para un contraste bilateral es $H_1: \delta \neq 0$. El valor de δ ha sido estimado a partir de la diferencia de las medias (d) entre la constante de tiempo con gas y sin gas.

Tabla 3.6. Contraste de hipótesis para la diferencia de las constantes de tiempo entre el proceso con gas y sin gas.

	$t = \frac{\bar{d} - 0}{\frac{s_d}{\sqrt{n}}}$	$t_{(\alpha = 0,05, n_{\text{gas}} + n_{\text{sin gas}} - 2)}$	p
Gas/Sin gas $d_{\tau_{\text{gas}} - \tau_{\text{sin gas}}}$	0.724	2.201	0.484

Los resultados de la Tabla 3.6 indican que no existe un efecto significativo del tratamiento previo de las partículas sobre las constantes de tiempo. En base a lo anterior, se concluye que las partículas correspondientes a los tratamientos con gas y sin gas han sido sometidas en cada experimento (para el mismo tamaño de partícula y altura de lecho) a las mismas condiciones de calentamiento.

Se concluye que los experimentos con las partículas con gas y desgasificadas han sido realizados en las mismas condiciones de presión, temperatura, caudal y velocidad de calentamiento. Las variaciones son debidas a fenómenos aleatorios.

Las variables respuesta (R y O/I_{final}) se van a contrastar para poder determinar si el tratamiento previo (con gas/ sin gas) ha tenido algún efecto sobre la extracción. Para ello se va a calcular el vector diferencia de las correspondientes variables respuesta. Los valores de los vectores diferencia se muestran en la Tabla 3.7.

Tabla 3.7. Variables respuesta para el mineral: R y OI_f.

Experimento	d _{Rgas-Rsingas}	d _{OIgas-OIsingas}
1	-4.75	0.017
2	-1.79	0.005
3	2.83	-0.005
4	7.52	-0.027
5	-3.08	0.008
6	-0.54	0.002
7	4.10	-0.010
8	2.25	-0.002
9	-0.56	-0.002
10	1.93	-0.007
11	2.58	-0.007
12	1.03	-0.003

Como el tamaño de muestra de los datos de la Tabla 3.7 es pequeño, n_1 y $n_2 < 30$, debe utilizarse la distribución t-Student. La hipótesis nula es $H_0: \delta = 0$ la hipótesis alternativa para un contraste bilateral es $H_1: \delta \neq 0$. En donde el valor de δ ha sido estimado a partir de la diferencia entre las medias, d.

Tabla 3.8. Contraste de hipótesis para la diferencia entre el proceso con gas y sin gas.

	$t = \frac{\bar{d} - 0}{\frac{s_d}{\sqrt{n}}}$	$t_{(\alpha = 0,05, n_{gas} + n_{sin\ gas} - 2)}$	p
Gas/Sin gas d _{Rgas-Rsingas}	0.996	2.201	0.341
Gas/Sin gas d _{OIgas-OIsingas}	0.875	2.201	0.400

Los resultados de la Tabla 3.8 indican que no existe un efecto significativo del tratamiento previo de las partículas sobre el rendimiento de la extracción ni tampoco sobre la relación materia orgánica materia inorgánica en las partículas después de la extracción.

Un análisis similar se ha realizado con los parámetros derivados de las cinéticas. En la Tabla 3.9 se muestran los vectores diferencia y en la Tabla 3.10 el correspondiente contraste de hipótesis. Los resultados del análisis estadístico, Tabla 3.10, indican que existe una diferencia significativa entre los tiempos medios de las curvas de extracción con gas y sin gas. Para la varianza, el coeficiente de asimetría y el de curtosis no se observa una diferencia significativa.

Tabla 3.9. Variables respuesta para la dinámica: t_{med} , σ^2 , A y K.

Experimento	$d_{t_{medgas}-t_{medsin}}$	$d_{\sigma^2_{gas}-\sigma^2_{sin}}$	$d_{A_{gas}-A_{sin}}$	$d_{K_{gas}-K_{sin}}$
2	-32	291	-0.061	0.339
4	-28	-3999	-0.110	-0.036
5	-12	-1024	0.115	0.513
6	49	9825	-0.284	-0.709
7	-57	677	0.119	0.597
8	-42	-140	-0.081	0.215
9	-28	1285	0.061	0.178
10	-16	2838	-0.178	-0.481
11	-35	286	0.133	0.361
12	-18	884	0.222	0.560

* Los experimentos 1 y 3 no se indican por que las cinéticas no se pudieron registrar de forma completa por presentar una alta absorbancia.

Tabla 3.10. Contraste de hipótesis para los datos de las variables de la dinámica.

	$t = \frac{\bar{d} - 0}{\frac{s_d}{\sqrt{n}}}$	$t_{(\alpha=0,05, n_{gas}+n_{sin\ gas}-2)}$	p
$d_{tmedgas-tmedsin}$	2.466	2.262	0.036
$d_{\sigma 2gas-\sigma 2sin}$	0.976	2.262	0.355
$d_{A_{gas}-A_{sin}}$	0.127	2.262	0.902
$d_{K_{gas}-K_{sin}}$	1.100	2.262	0.300

Las partículas de mineral sin tratar tienen tiempos medios inferiores a los de las partículas de mineral que han sido desgasificadas. Esto está motivado por el desprendimiento de compuestos volátiles durante el proceso de calentamiento del lecho fijo en el caso de las partículas no desgasificadas. Este fenómeno influye únicamente sobre las cinéticas recogidas con el espectrofotómetro y no sobre el rendimiento de la extracción como se observó anteriormente.

Para poder observar si existe un efecto significativo del caudal sobre la extracción se ha aumentado el número de experimentos. Los datos experimentales se indican en la Tabla 3.11, 3.12 y 3.13. Estos experimentos se han realizado sometiendo al mineral a una desgasificación previa a la extracción.

Tabla 3.11. Resultados para los experimentos variando caudal.

Experimento	Variables controlables					Variables respuesta (mineral)		
	$m_{sólido}[g]$	$q^* [%]$	$\varepsilon [-]$	$Ol_i[kg/kg]$	$t_{ext}[min]$	$R[%]$	$\sigma_R[%]$	$Ol_f[kg/kg]$
1	50	40%	0.565	0.253	572	42.83	0.36	0.145
2	300	40%	0.565	0.253	560	36.02	0.17	0.162
3	50	80%	0.565	0.253	573	41.18	0.83	0.149
4	300	80%	0.565	0.253	574	38.70	0.16	0.155
5	175	60%	0.565	0.253	573	41.76	0.86	0.147

* Caudal indicado como porcentaje del máximo suministrado por las bombas.

Tabla 3.12. Resultados experimentales.

Experimento	Variables no controlables					
	T [°C]	P[bar]	Q[kg/h]	τ [min]	u_p [mm/s]	t_{lecho} [s]
1	376.7	78.2	3.7	32.5	2.20	10
2	381.8	78.3	3.6	36.6	2.29	56
3	372.0	78.6	5.8	27.8	3.26	7
4	378.8	82.7	5.9	26.5	3.19	40
5	384.3	78.7	4.9	30.7	3.16	24

Tabla 3.13. Resultados experimentales asociados a la dinámica.

Experimento	Variables respuesta (cinética)				
	t_{med} [min]	σ^2 [min ²]	A [-]	K [-]	ρ_{fluido} [kg/m ³]
1	232	11666	1.041	0.559	322
2	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	306
3	227	12825	1.085	0.592	341
4	213	10953	1.161	1.076	354
5	189	7033	1.175	1.153	300

nd = Los parámetros no son disponibles por que la absorbancia de las cinéticas de extracción presentó valores superiores a 4, los cuales no son recogidos por el espectrofotómetro.

El análisis de los datos experimentales obtenidos y la interrelación entre las variables no resulta sencilla de entender con una simple representación de los datos, por ello se ha hecho uso de las técnicas de análisis estadístico multivariable. Se ha realizado un análisis de correlación para determinar la dependencia entre las variables y de este modo poder eliminar aquellas variables que no tienen relevancia en el proceso.

El análisis de correlación es un método estadístico ampliamente utilizado en la ciencia para determinar la relación de dependencia entre variables [11,12]. Así, valores próximos a uno en el coeficiente de correlación indican que las variables no son independientes y se van a asociar de algún modo, es decir, entre ellas va a existir un grado de correlación. Tradicionalmente se suele utilizar el coeficiente de correlación de Pearson, el cual está basado en la suposición de que las variables tienen una dependencia lineal y existe una distribución normal de los datos [11,12]. Sin embargo, puede ocurrir que entre los datos exista una relación no lineal, la cual haría perder validez a este método.

Para dos variables, x e y el coeficiente de correlación de Pearson viene dado por la siguiente expresión:

$$r = \frac{\text{Cov}(x, y)}{s_x s_y} \quad [3 -15]$$

en dónde Cov (x, y) es la covarianza de x e y. s_x y s_y son las desviaciones típicas de las variables x e y.

El coeficiente de correlación de Spearman [12] es una prueba no paramétrica (lo que significa que no se realizan suposiciones sobre la función de distribución de los datos experimentales). Los datos se transforman en rangos de acuerdo a su valor numérico y luego para cada uno de los n pares de observaciones de ambas variables se calcula la diferencia entre los rangos de x e y, esto es D_i . Tomando los cuadrados de D_i y sumando para todas las n observaciones, el coeficiente de correlación de los rangos está dado por

$$r_s = 1 - \frac{6 \sum D_i^2}{n \cdot (n^2 - 1)} \quad [3 -16]$$

El uso del coeficiente de correlación de Spearman permite determinar relaciones no lineales entre las variables. El coeficiente de correlación de Pearson es muy sensible a la presencia de valores anómalos, los cuales tienden a inflar su valor. Sin embargo, el coeficiente de correlación de Spearman es mucho más robusto y elimina el efecto de la presencia de datos anómalos.

Haciendo uso de ambas técnicas se pueden observar los siguientes resultados. (1) Si los valores de ambos coeficientes de correlación son similares, existe poca probabilidad de que existan valores anómalos. (2) Si el coeficiente de Pearson es mucho más grande que el coeficiente de correlación de Spearman, probablemente existen datos anómalos. (3) Si el coeficiente de correlación de Pearson es más pequeño que el coeficiente de correlación de Spearman existe una correlación no lineal entre los datos.

Se va a comprobar si el coeficiente de correlación (r y r_s) es cero o no. El contraste de hipótesis será:

$$H_0: r = 0 \text{ (hipótesis nula)}$$

$$H_1: r \neq 0 \text{ (hipótesis alternativa)}$$

Las tablas que contienen los estadísticos de Spearman y Pearson se pueden obtener en manuales de estadística [12].

En la Tabla 3.14 y Tabla 3.15 se indican los coeficientes de correlación de Pearson y de Spearman para los datos correspondientes al análisis del mineral después de la extracción.

El análisis de los datos se puede dividir en dos grupos. Por un lado, las variables respuesta de la extracción (R y Ol_i), las cuales están correlacionadas con las variables controlables y no controlables. Y por otro lado, la correlación existente entre las variables controlables y las no controlables. En la Tabla 3.16 se han indicado las correlaciones significativas con el 95 % y el 99% de confianza.

Tabla 3.16. Coeficientes de correlación significativos.

	Variables		Spearman		Pearson	
	x	y	r_{xy}		r_{xy}	
Variables modificadas y Variables no controlables.	$m_{sólido}$	τ	0.599	**	0.431	*
	$m_{sólido}$	t_{lecho}	0.886	**	0.940	**
	ε	Ol_i	-0.831	**	-0.222	
	ε	u_p	-0.855	**	-0.645	**
	Ol_i	u_p	0.717	**	0.309	
	$m_{sólido}$	T	0.396	*	0.412	*
	ε	T	-0.456	*	-0.383	*
	t_{ext}	u_p	0.424	*	0.434	*
	τ	t_{lecho}	0.379	*	0.278	
	d_p	ε	0.261		0.520	**
	d_p	Ol_i	0.251		0.712	**
	t_{ext}	τ	-0.322		0.437	*
	q	τ	-0.331		-0.700	**
	q	u_p	0.192		0.793	**
τ	u_p	-0.300		-0.654	**	
Variables respuesta	d_p	Ol_f	0.745	**	0.567	**
	Ol_i	R	0.783	**	0.872	**
	t_{ext}	R	0.545	**	0.469	*
	τ	R	-0.517	**	-0.581	**
	u_p	R	0.678	**	0.556	**
	ε	R	-0.765	*	-0.452	*
	ε	Ol_f	0.372	*	0.119	
	u_p	Ol_f	-0.413	*	-0.017	
	d_p	R	0.231		0.456	*
	Ol_i	Ol_f	0.096		0.553	**
R	Ol_f	-0.218		0.432	*	

* 95% confianza ** 99% confianza.

Se ha seleccionado el estadístico de Spearman como parámetro para determinar si existe correlación entre las variables y el estadístico de Pearson para indicar una posible dependencia lineal. Se puede considerar que existe una dependencia lineal cuando los valores del coeficiente de Spearman y de Pearson son similares como anteriormente se indicó.

En el grupo de interacciones entre las variables controlables y las no controlables, Tabla 3.16, existe un subgrupo en el que las correlaciones son significativas con un 99%: $(m_{\text{sólido}}, \tau)$, $(m_{\text{sólido}}, t_{\text{lecho}})$, (ϵ, Ol_i) , (ϵ, u_p) , (Ol_i, u_p) . Dentro de ellas la interacción $(m_{\text{sólido}}, t_{\text{lecho}})$ y (ϵ, u_p) las cuales presentan una interacción significativa con un 99% para el estadístico de Pearson.

La interacción $(m_{\text{sólido}}, t_{\text{medio}})$ es positiva y muestra la interacción entre la masa del sólido y el tiempo medio de residencia en el lecho. Al aumentar la cantidad de partículas aumenta el tiempo necesario para que el fluido atraviese el lecho. Por otro lado, la interacción (ϵ, u_p) es negativa e indicaría el incremento de la velocidad en el espacio entre partículas al disminuir la fracción de huecos.

Se observa un grupo de interacciones $(m_{\text{sólido}}, \tau)$, (ϵ, Ol_i) y (Ol_i, u_p) que son significativas con un 99% para el estadístico de Spearman pero no para el de Pearson. Este hecho podría reflejar la existencia de una relación no lineal entre las variables. La interacción $(m_{\text{sólido}}, \tau)$ presenta una correlación positiva, la cual está de acuerdo con el aumento de las constantes de tiempo de calentamiento del lecho al aumentar la masa de sólido. Sin embargo, para las interacciones (ϵ, Ol_i) , con correlación negativa entre la fracción de huecos y el contenido de materia orgánica y la interacción (Ol_i, u_p) , entre el contenido de materia orgánica y la velocidad en el espacio entre partículas y con correlación positiva, no se encuentra una explicación tan directa.

La correlación negativa (ϵ, Ol_i) resulta no estar de acuerdo con lo esperado. El contenido de materia orgánica inicial, Ol_i , aumenta con el diámetro de partícula, tal y como se observó en el Capítulo 2. Por otro lado, la fracción de huecos tiende a aumentar con el tamaño de partícula. Como consecuencia de lo anterior la correlación entre la fracción de huecos y el contenido de materia orgánica debería presentar una correlación positiva. La interacción (Ol_i, u_p) , con correlación positiva, resulta difícil de interpretar puesto

que un aumento en el contenido de materia orgánica en el material original es debido a un aumento en el diámetro de partícula. Por su parte un aumento del tamaño de partícula produciría un aumento de la fracción de huecos y esto, una disminución en la velocidad en el espacio entre partículas.

El grupo de variables que presentan una más débil interacción, con un grado de significación del 95% para el estadístico de Spearman, es: $(m_{\text{sólido}}, T)$, (ϵ, T) , (t_{ext}, u_p) , (τ, t_{lecho}) . La interacción $(m_{\text{sólido}}, T)$ es positiva e indicaría un aumento de la temperatura media del lecho al aumentar su altura. Este factor está asociado a la posición que ocupa la resistencia eléctrica que rodea al extractor, lo que hace aumentar la temperatura media del fluido al aumentar la altura de lecho, ver Figura 3.2.

La interacción (ϵ, T) es negativa e indicaría que al aumentar la fracción de huecos disminuye la temperatura media del lecho. Un incremento en la fracción de huecos supone un mayor tamaño de partícula. Esto hace los gradientes radiales de temperatura sean mayores y que la zona fría se concentre en el centro de lecho como consecuencia del calentamiento radial. Nuevos experimentos ayudarían a determinar esta interacción.

La interacción (t_{ext}, u_p) es positiva e indica un aumento de la velocidad del fluido en el espacio entre partículas al aumentar el tiempo de extracción. Para esta interacción no se ha encontrado una explicación satisfactoria.

Finalmente, la interacción (τ, t_{lecho}) es positiva e indica un aumento de la constante de tiempo del periodo de calentamiento al aumentar el tiempo de residencia en el lecho. Ambas variables están correlacionadas positivamente con la masa de partículas en el lecho, lo cual justificaría esta dependencia.

En la Tabla 3.16 se han observado un grupo de variables que presentan correlación significativa con un 99% para el coeficiente de Spearman, estas son: (d_p, OI_f) , (OI_i, R) , (t_{ext}, R) , (τ, R) y (u_p, R) .

Entre el diámetro de partícula y el contenido de materia orgánica de las pizarras al final de la extracción, (d_p, OI_f) , existe una correlación positiva. Las partículas más grandes, las cuales poseen un mayor contenido de materia orgánica, van a necesitar tiempos más largos para que se extraiga el bitumen.

También podrían producirse reacciones secundarias de recombinación del bitumen que harían aumentar el contenido de materia orgánica residual en el material al final de la extracción.

El contenido de materia orgánica inicial (O_i) y el rendimiento (R) presentan una correlación positiva. El rendimiento aumenta al aumentar el contenido de materia orgánica inicial. Este comportamiento indicaría la complejidad de las reacciones de transformación que ocurren en el mineral, las cuales no se asemejan a una reacción de primer orden como se presupone en otros trabajos. Podría tratarse de dos reacciones en paralelo una para la degradación de enlaces débiles y otra para la degradación de enlaces fuertes en la que la proporción de ambos depende el contenido total de materia orgánica.

La relación entre el tiempo de extracción y el rendimiento (t_{ext}, R) presenta una correlación positiva. Esto implicaría que la cinética de extracción no se ha completado al cabo de aproximadamente 10 horas.

Entre la constante de tiempo de calentamiento y el rendimiento (τ, R) existe una correlación negativa. Este valor indica que lechos que presentan un calentamiento más lento presentan rendimientos más altos. No se han encontrado referencias de otros autores tratando este tema. Este comportamiento se podría explicar por el efecto de la temperatura en la velocidad de descomposición de la materia orgánica. Solamente existen referencias para los procesos de pirólisis a presión atmosférica [7,8], en donde los resultados dependen del yacimiento y del tamaño de partícula.

Finalmente entre la velocidad en el espacio entre partículas y el rendimiento (u_p, R) existe una correlación positiva. Este hecho podía estar motivado por que una mayor velocidad en el espacio entre partículas hace que se arrastren más rápidamente los productos de extracción y exista una menor proporción de reacciones secundarias del bitumen.

En las Tablas 3.17, 3.18, 3.19, 3.20 se muestran los valores de los coeficientes de correlación para las variables controlables y las no controlables así como los correspondientes a las variables que describen la dinámica de la cinética. Se van a discutir los datos correspondientes a la interacción entre las variables que caracterizan la dinámica del proceso (t_{med}, σ^2, A, K) y el resto de variables controlables y no controlables. El resto de interacciones entre las

variables controlables y no controlables fueron analizadas en el apartado anterior.

Como consecuencia del efecto del tratamiento de las partículas (con gas/sin gas) se observó diferencias en los tiempos medios de las curvas de distribución. Por ello se van a dividir los datos experimentales en dos grupos: aquellos en los que las partículas han sido tratadas y los que el mineral se introduce directamente en el lecho.

(Este espacio se ha dejado de forma intencional en blanco).

3. Efecto del diámetro de partícula, la altura de lecho y el flujo másico en la extracción.

Tabla 3.21. Coeficientes de correlación significativos en la dinámica.

Variables		Con gas		Sin gas	
X	Y	r _{Spearman}	r _{Pearson}	r _{Spearman}	r _{Pearson}
m _{lecho}	t _{med}	-0.728 *	-0.741 *	- 0.282	-0.015
d _p	t _{med}	0.165	0.230	0.762 **	0.730 **
d _p	σ ²	-0.605	-0.709 *	0.331	0.438
d _p	A	-0.495	-0.599	-0.597 *	-0.755 **
d _p	K	-0.220	-0.399	-0.563 *	-0.622 **
ε	t _{med}	0.110	0.163	0.088	0.550*
Ol _i	A	-0.508	-0.734 *	- 0.331	-0.690**
Ol _i	K	-0.735 *	-0.744 *	-0.293	-0.577*
t _{ext}	σ ²	0.658*	0.613	0.612*	0.485
T	t _{med}	0.030	-0.111	-0.464	-0.644 *
T	σ ²	-0.085	-0.077	-0.446	-0.584 *
τ	t _{med}	-0.782 *	-0.816 *	-0.084	0.065
t _{lecho}	t _{med}	-0.541	-0.667 *	0.064	0.141
t _{med}	σ ²	-0.236	-0.252	0.692 **	0.895**
t _{med}	A	-0.079	-0.256	-0.864 **	-0.775**
t _{med}	K	-0.333	-0.421	-0.886 **	-0.753**
σ ²	A	0.127	0.331	- 0.793 **	-0.652*
σ ²	K	-0.176	0.091	- 0.815 **	-0.673**
A	K	0.842 *	0.909 **	0.978 **	0.970**

* 95% ** 99%

Al igual que en el apartado anterior, se ha considerado el coeficiente de correlación de Spearman como el parámetro utilizado para determinar la existencia de correlación. En la Tabla 3.21 se muestran las correlaciones que son significativas y que afectan a las variables de la dinámica.

El análisis de los datos extraídos se va a dividir en dos grupos. Por un lado aquellas interacciones que son comunes a ambos grupos de datos (con gas/sin gas) y aquellas interacciones que aparecen de forma individual en cada grupo (bien con gas o bien sin gas).

Se ha encontrado que las interacciones (t_{ext}, σ^2) y (A, K) son significativas en ambos grupos de datos, Tabla 3.21. La interacción (t_{ext}, σ^2) esta correlacionada positivamente, esto implica que al aumentar el tiempo de extracción de las pizarras aumenta el valor de la varianza de la distribución. Los datos se muestran en la Figura 3.6.

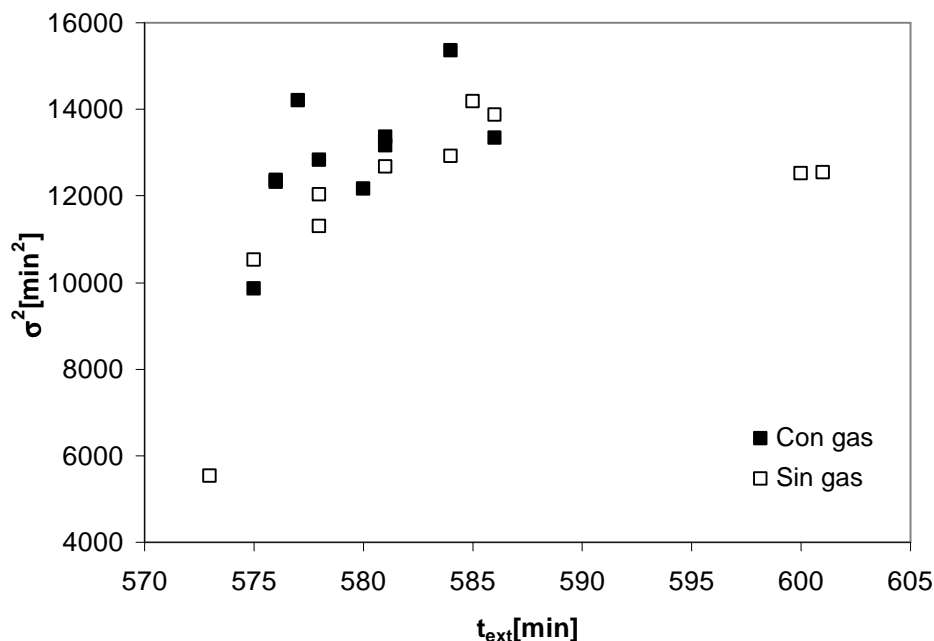


Figura 3.6. Relación entre la desviación (σ^2) y el tiempo de extracción (t_{ext}).

La interacción (A, K) presenta una correlación positiva. Este comportamiento indica que al aumentar el coeficiente de asimetría, esto es, al aumentar las colas hacia la derecha de la distribución aumenta el apuntamiento, es decir aparece un máximo mas apuntado (el coeficiente de curtosis). Los datos se muestran en la Figura 3.7.

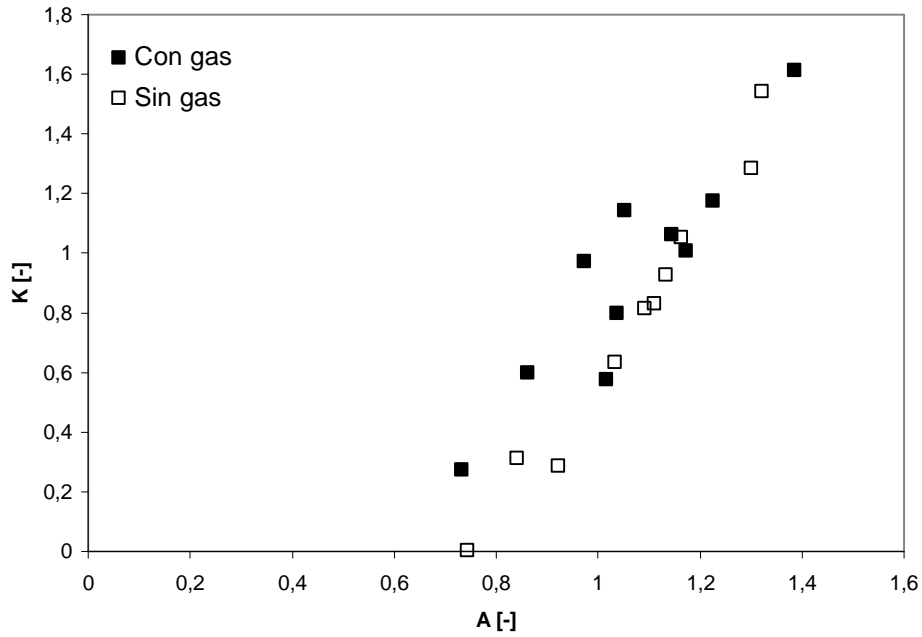


Figura 3.7. Relación entre la curtosis (K) y la asimetría (A).

El segundo grupo de datos, indicado anteriormente, hace referencia a aquellas interacciones significativas que aparece en cada grupo de datos (con gas o sin gas), ver Tabla 3.21.

Para el grupo de datos correspondientes a las partículas con gas se observa que existe correlación significativa para las interacciones (m_{lecho}, t_{med}), (O_i, K) y (τ, t_{med}).

La correlación (m_{lecho}, t_{med}) indica una interacción negativa, esto es, una disminución del tiempo medio de la distribución al aumentar la masa de partículas. Esto implicaría que al aumentar la masa de partículas, aumentaría también la cantidad de volátiles que se liberan al comienzo de la extracción. Este efecto produce una disminución del tiempo medio de las distribuciones. En la Figura 3.8 se muestran los valores experimentales.

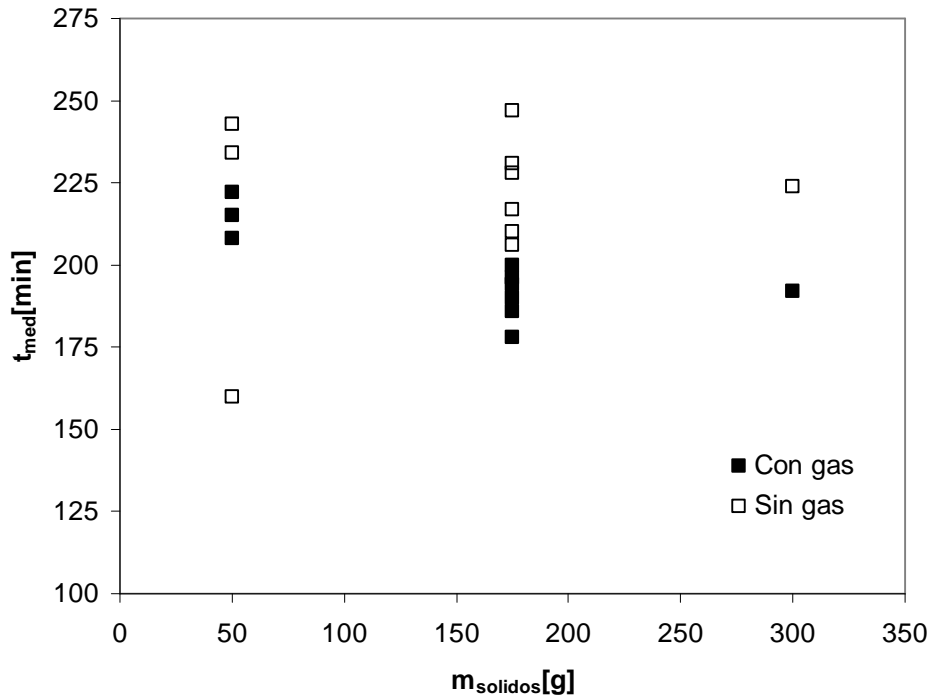


Figura 3.8. Relación entre el tiempo medio de las cinéticas de extracción (t_{med}) y la masa de sólido ($m_{sólido}$). Correlación negativa para las partículas con gas.

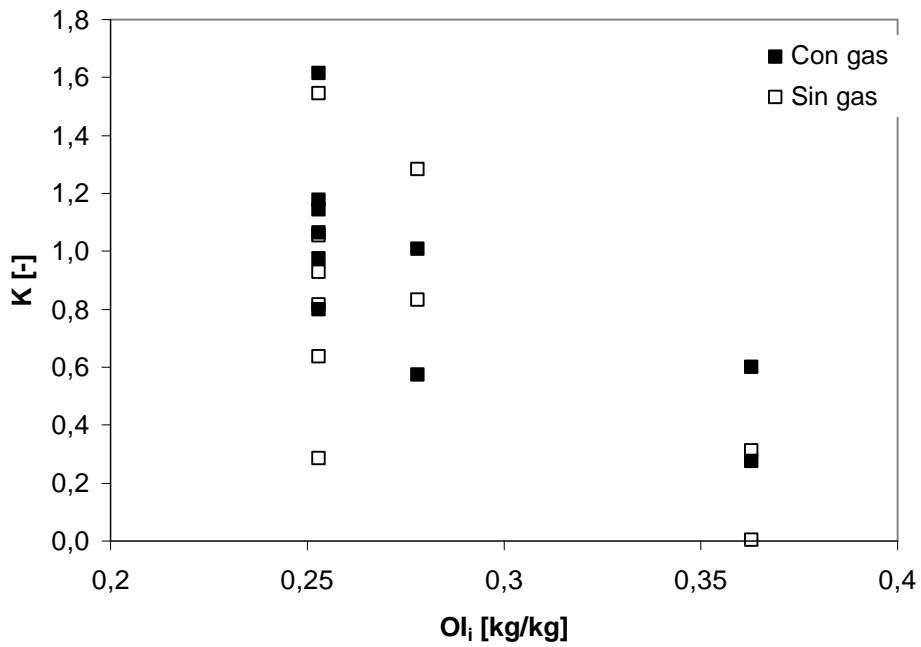


Figura 3.9. Relación entre la curtosis (K) y el contenido de materia orgánica inicial (Ol_i).

La interacción (O_i, K) tiene una correlación negativa, al aumentar la relación materia orgánica materia inorgánica en el mineral de partida disminuye el coeficiente de curtosis. Los datos experimentales se muestran en la Figura 3.9.

Las curvas de distribución tienden a ser menos apuntadas al aumentar el contenido de materia orgánica, pero sólo para los experimentos con gas. Este comportamiento es debido a al liberación de los volátiles durante el periodo de calentamiento.

La interacción (τ, t_{med}) tiene una correlación negativa, al aumentar la constante de tiempo de calentamiento disminuye el tiempo medio de las curvas de distribución. Esta dependencia se justificaría por el hecho de que el aumento en la constante de tiempo depende directamente del aumento de la masa de partículas en el lecho. Por su parte, un aumento de la masa de partículas produce un aumento de la cantidad de volátiles liberada y por tanto una disminución de los tiempos medios de las distribuciones. Los datos experimentales se muestran en la Figura 3.10.

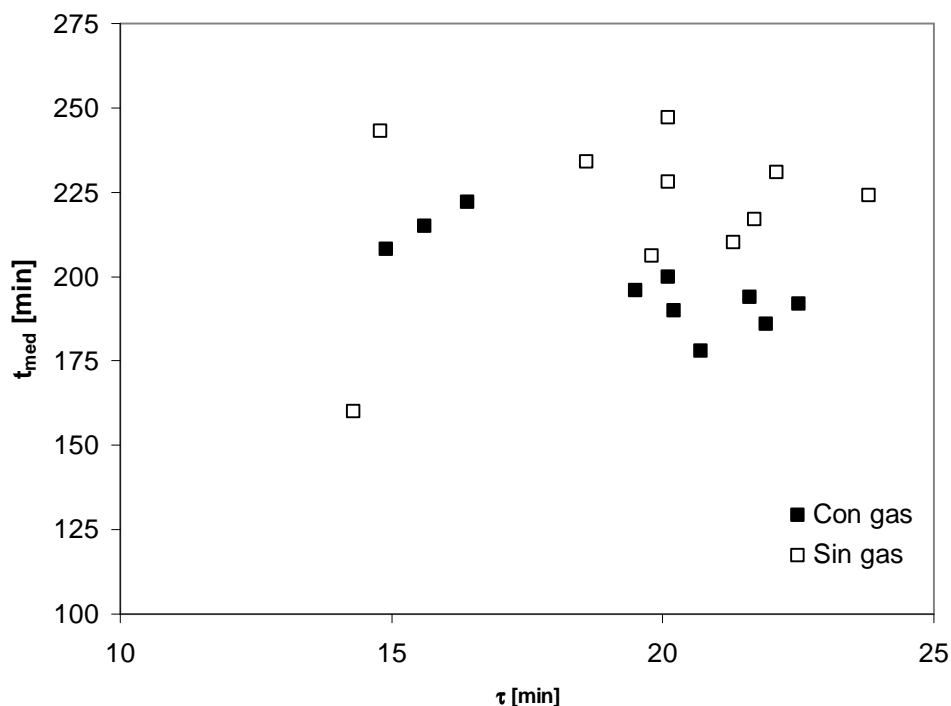


Figura 3.10. Relación entre el tiempo medio de las cinéticas de extracción (t_{med}) y la constante de tiempo de la dinámica de calentamiento (τ).

En el grupo de datos correspondientes a las partículas sin gas se observa que existe correlación significativa para las interacciones (d_p, t_{med}) , (t_{med}, σ^2) , (t_{med}, A) , (t_{med}, K) , (σ^2, A) , (σ^2, K) , (A, K) , (d_p, A) , (d_p, K) y (t_{ext}, σ^2) .

La correlación (d_p, t_{med}) es positiva. Este valor indica un aumento de la resistencia a la transferencia de materia al aumentar el tamaño de partícula. El coeficiente de correlación de Pearson y de Spearman son similares, lo que implicaría la existencia de una relación lineal entre ambas variables. Los valores se indican en la Figura 3.11.

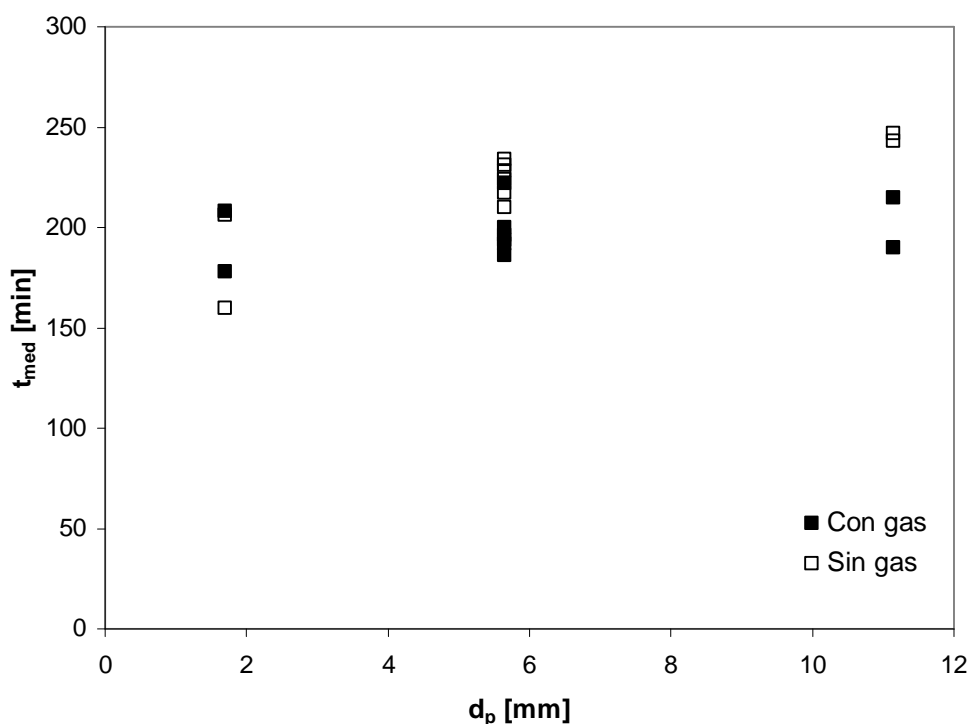


Figura 3.11. Relación entre el tiempo medio de la cinética de extracción y el diámetro de las partículas.

La interacción (t_{med}, σ^2) presenta una correlación positiva lo que implica que al aumentar el tiempo medio de las curvas de distribución aumenta la varianza de las distribuciones. Los datos experimentales se muestran en la Figura 3.12.

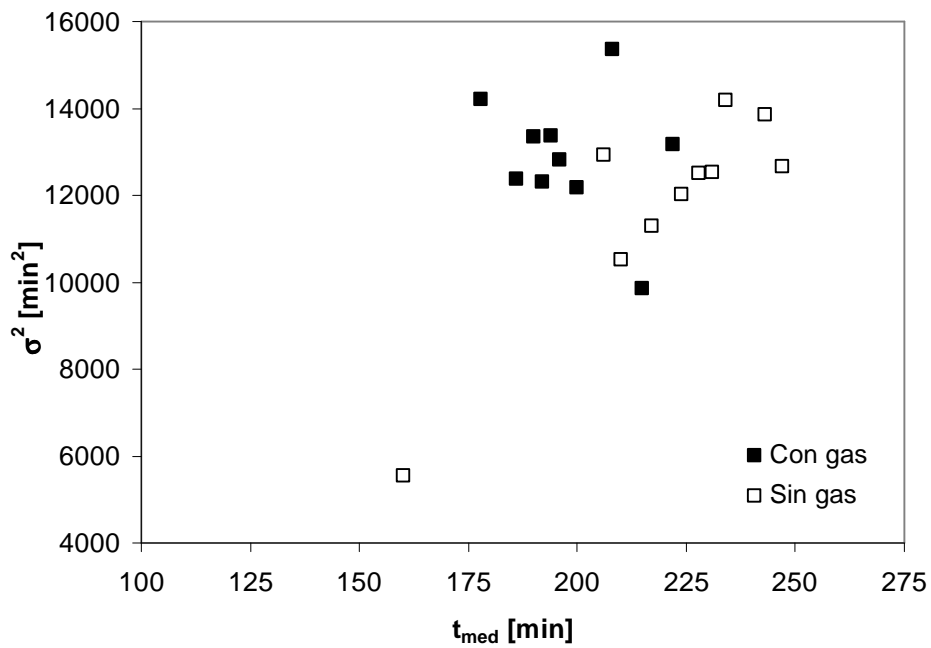


Figura 3.12. Relación entre la desviación (σ^2) y el tiempo medio de las cinéticas de extracción (t_{med}).

La relación (t_{med} , A) presenta una correlación negativa, al aumentar el tiempo medio de las curvas de distribución disminuye la asimetría. Los datos experimentales se muestran en la Figura 3.13.

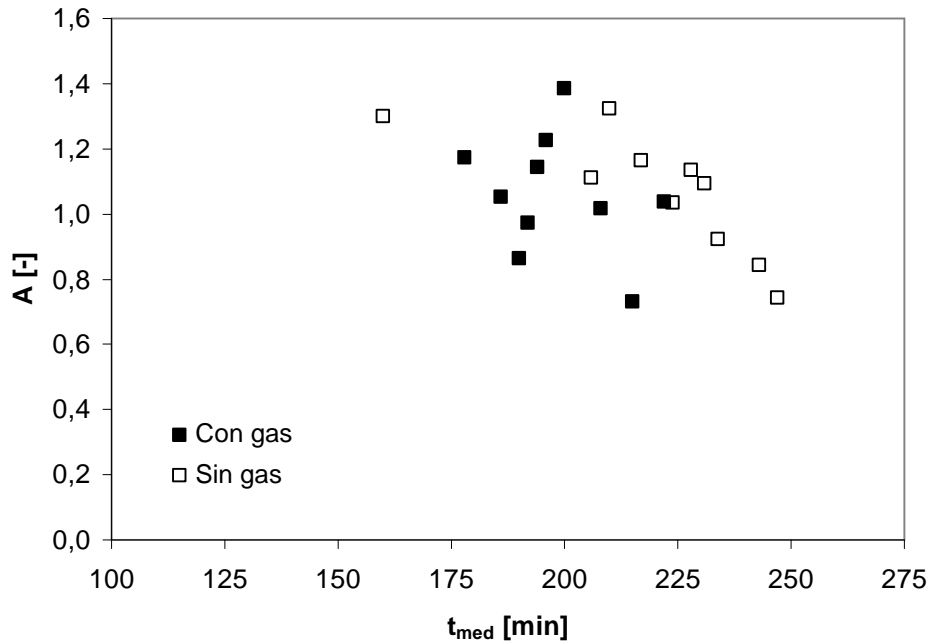


Figura 3.13. Relación entre el tiempo medio de las cinéticas de extracción (t_{med}) y el coeficiente de asimetría (A).

Al aumentar el tiempo medio de las curvas de distribución las curvas se hacen más simétricas, recuérdese que el coeficiente de asimetría cero corresponde a una distribución completamente simétrica.

La relación (t_{med}, K) presenta una correlación negativa, lo que indica que al aumentar el tiempo medio de las curvas de distribución disminuye el coeficiente de curtosis. Esto implica que las curvas se hacen más planas al aumentar el tiempo medio de residencia. Los datos se muestran en la Figura 3.14.

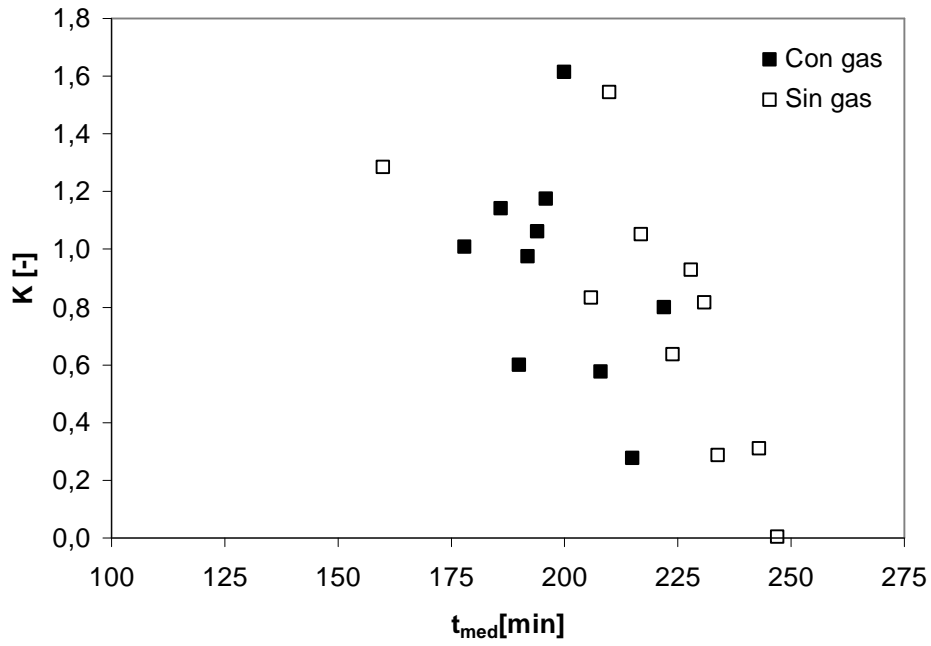


Figura 3.14. Relación entre el tiempo medio de las cinéticas de extracción (t_{med}) y el coeficiente de curtosis (K).

La relación (σ^2 , A) presenta un coeficiente de correlación negativo, al aumentar la varianza de los datos disminuye el coeficiente de asimetría. Los datos se muestran en la Figura 3.15.

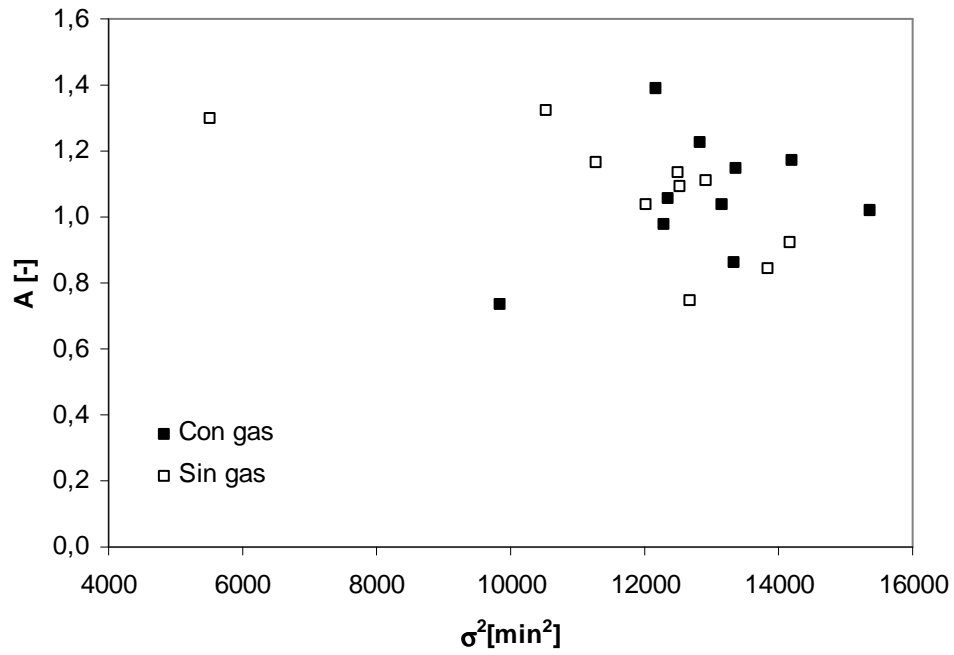


Figura 3.15. Relación entre la desviación (σ^2) y el coeficiente de asimetría (A).

La relación (σ^2 , K) presenta un coeficiente de correlación negativo, al aumentar la desviación de los datos disminuye el coeficiente de curtosis. Los datos se muestran en la Figura 3.16.

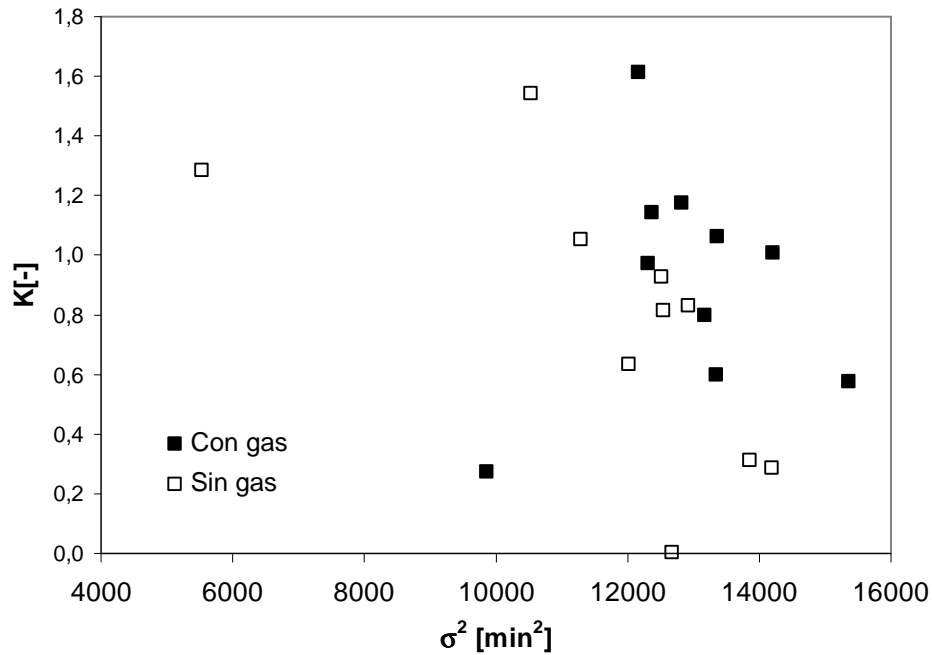


Figura 3.16. Dependencia del coeficiente de curtosis (K) con la varianza de la distribución (σ^2).

La interpretación física de los momentos de orden superior resulta de mayor dificultad.

La relación (d_p , A) presenta una correlación negativa, lo que indica que al aumentar el diámetro de partícula disminuye la asimetría de los datos. Los datos se muestran en la Figura 3.17. Las distribuciones tienden a hacerse simétricas al aumentar el tamaño de partícula.

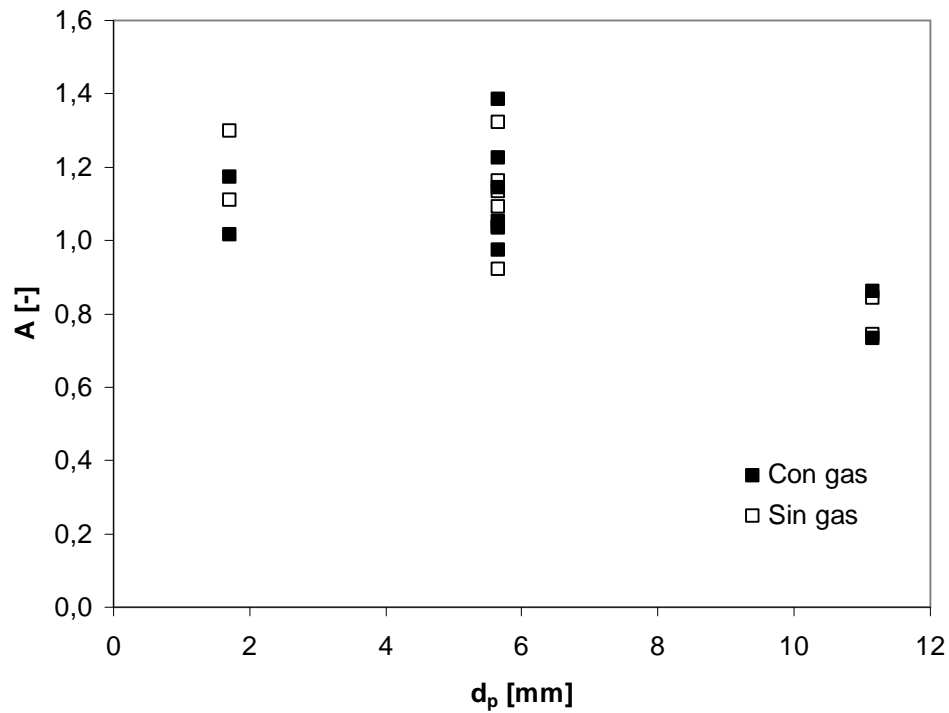


Figura 3.17. Dependencia del coeficiente de curtosis (K) con la varianza de la distribución (σ^2).

La relación (d_p, K) presenta una correlación negativa, el coeficiente de curtosis disminuye al aumentar el diámetro de partícula. Los datos se muestran en la Figura 3.18. Las curvas de distribución se hacen más aplastadas al aumentar el tamaño de partícula.

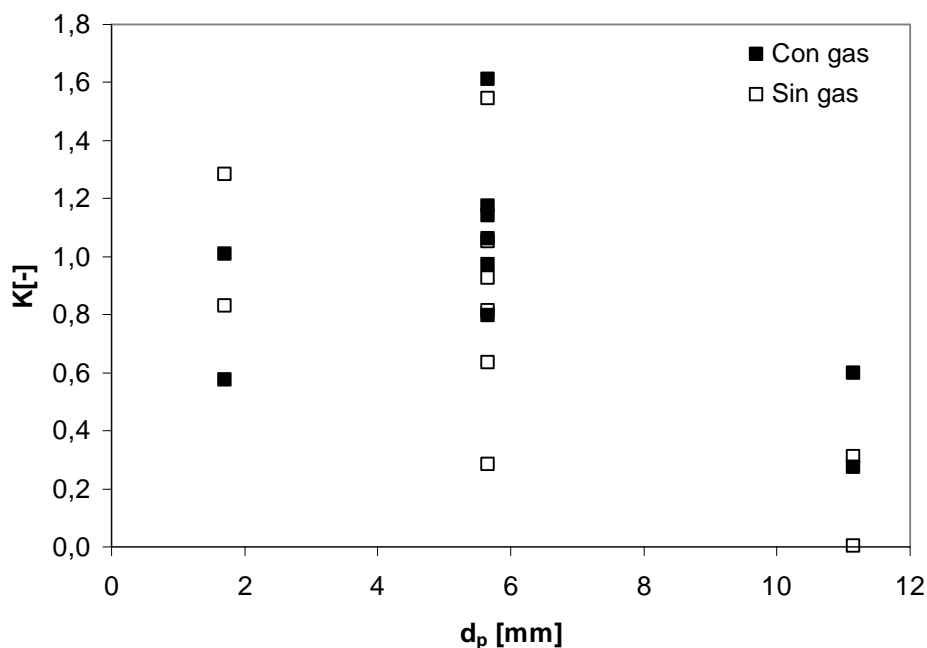


Figura 3.18. Dependencia del coeficiente de curtosis (K) con el diámetro de partícula (d_p).

Comparando los grupos de variables que se correlacionan de forma significativa tanto para las partículas con gas como sin gas, solamente la interacción A-K aparece como significativa tanto para el coeficiente de Pearson como para el coeficiente de Spearman.

Del análisis de los datos se concluye que las partículas que no han sido desgasificadas presentan un comportamiento diferente para los parámetros de la dinámica del proceso (cinéticas medidas con la absorbancia).

Los parámetros de las cinéticas de extracción se han obtenido a partir de las distribuciones de absorbancia que se muestran en las siguientes figuras.

En la Figura 3.19 se muestran las cinéticas de extracción para las partículas con gas y sin gas correspondientes al tamaño de partícula 5,0-6,3 mm para los diferentes niveles de lecho. Se observa que la liberación de los gases produce una distorsión en la cinética durante el periodo de calentamiento del lecho.

En las Figuras 3.20, 3.21 y 3.22 se muestra el efecto que la masa de partículas tiene sobre la extracción para las partículas desgasificadas. La absorbancia no resulta un buen método de medida para lechos muy altos y

partículas pequeñas. Una absorbancia muy alta (> 4) no es medida por el espectrofotómetro. Puede observarse la existencia de oscilaciones en la cinética que se corresponden con las oscilaciones en la temperatura que genera el controlador todo-nada a la salida del lecho fijo.

En la Figura 3.23 se muestra la reproducibilidad de las cinéticas de extracción. En las Figuras 3.24, 3.25, 3.26 se muestran los resultados de la extracción comparando el efecto del tamaño de partícula para cada masa (o altura de lecho) empleada.

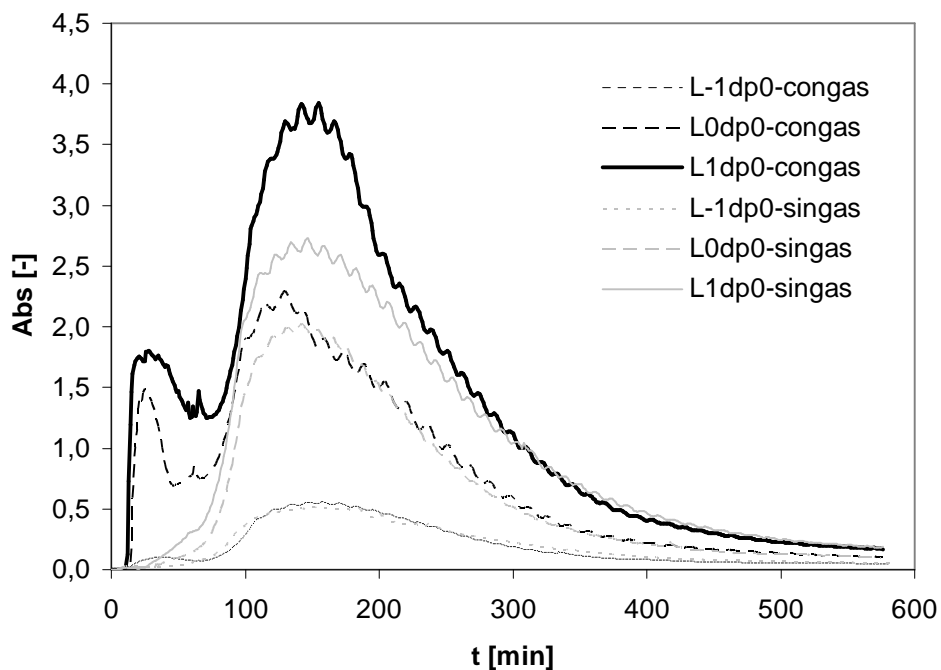


Figura 3.19. Cinéticas de extracción de la pizarra, $d_p = 5.6$ mm: con gas y sin gas.

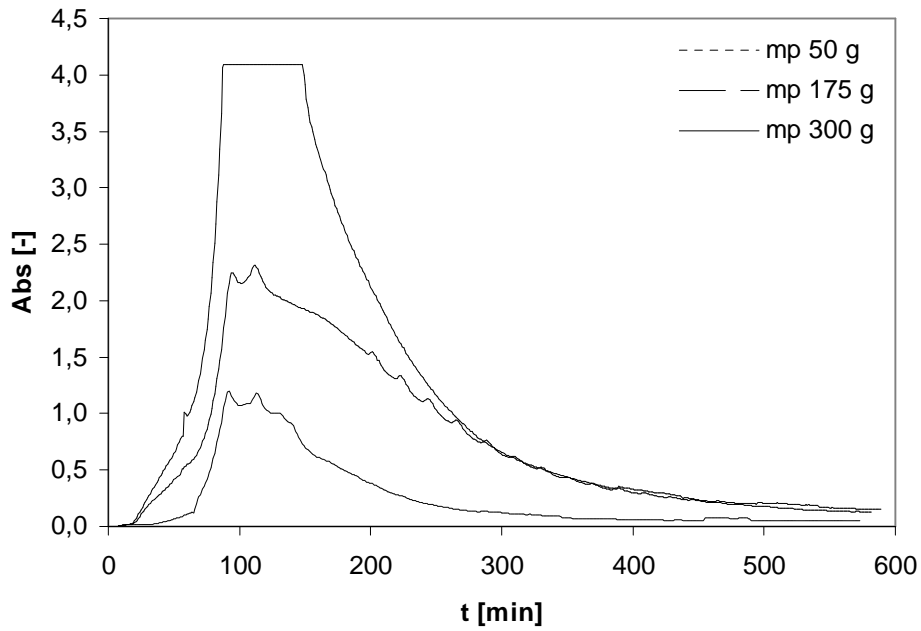


Figura 3.20. Cinéticas de extracción para el tamaño de partícula 1.71 mm como una función de la masa de partículas. Partículas desgasificadas.

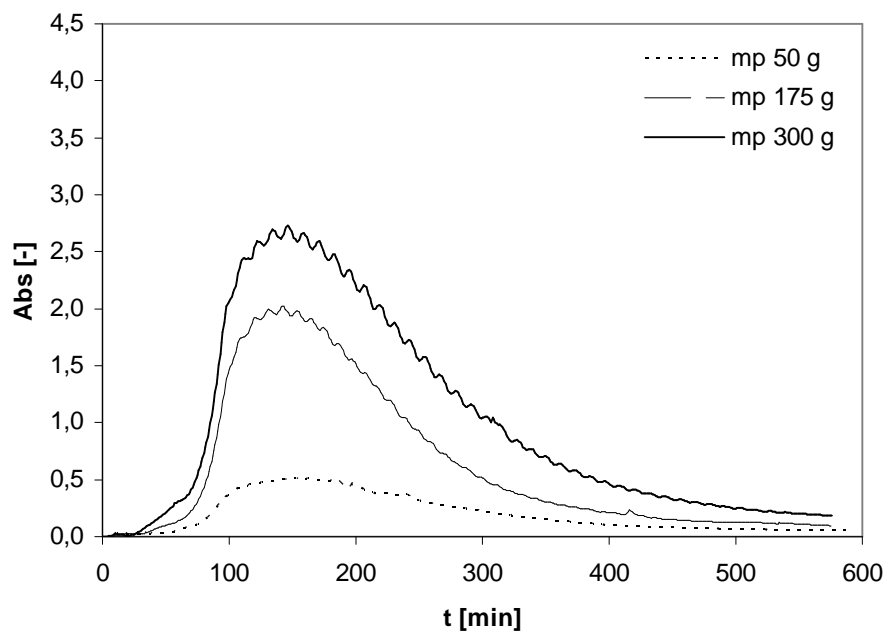


Figura 3.21. Cinéticas de extracción para el tamaño de partícula 5.65 mm como una función de la masa de partículas. Partículas desgasificadas.

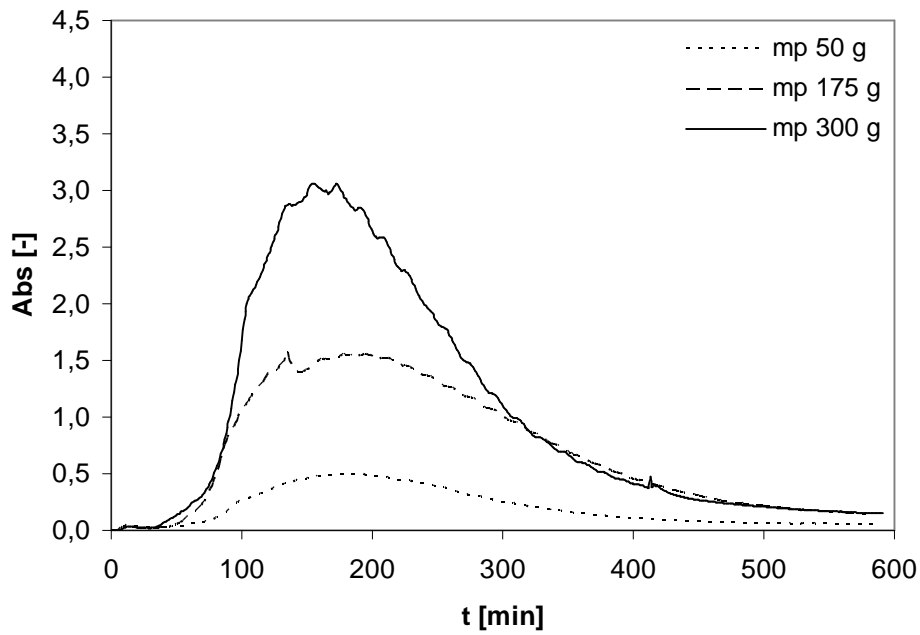


Figura 3.22. Cinéticas de extracción para el tamaño de partícula 11.40 mm. Como una función de la masa de partículas. Partículas desgasificadas.

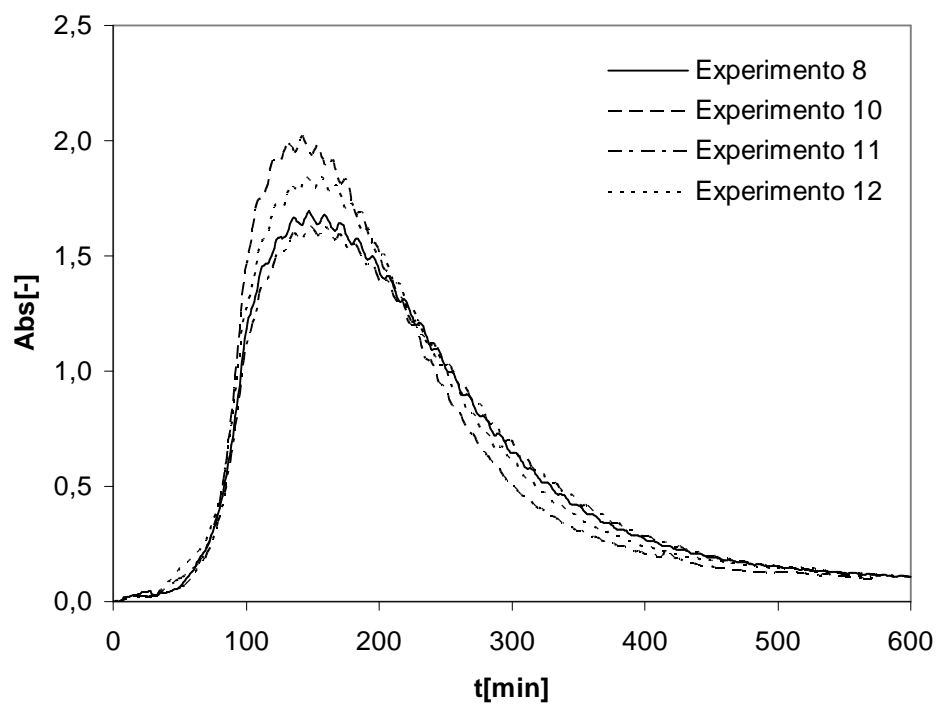


Figura 3.23. Cinéticas replicadas en el punto central del experimento, diámetro de partícula 5.65 mm y 175 g de mineral. Partículas desgasificadas.

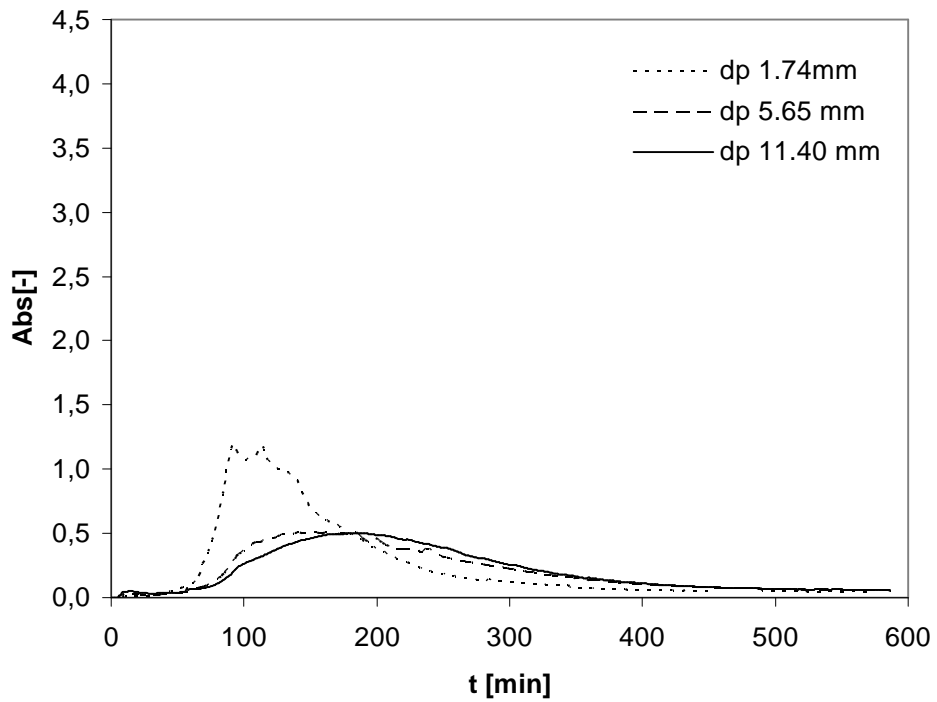


Figura 3.24. Cinética de extracción para 50 g como una función del diámetro de partícula. Partículas desgasificadas.

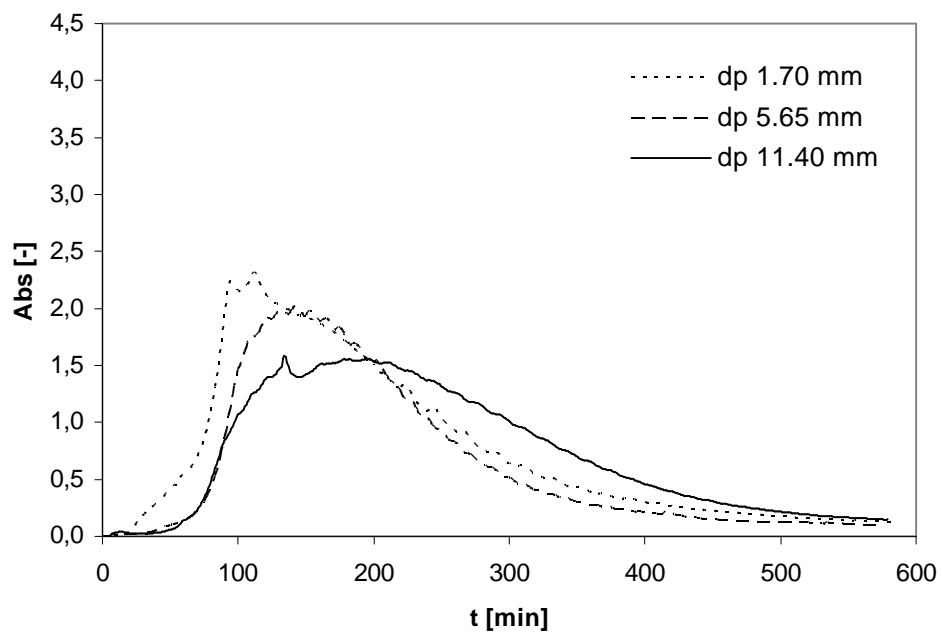


Figura 3.25. Cinética de extracción para 175 g como una función del diámetro de partícula. Partículas desgasificadas.

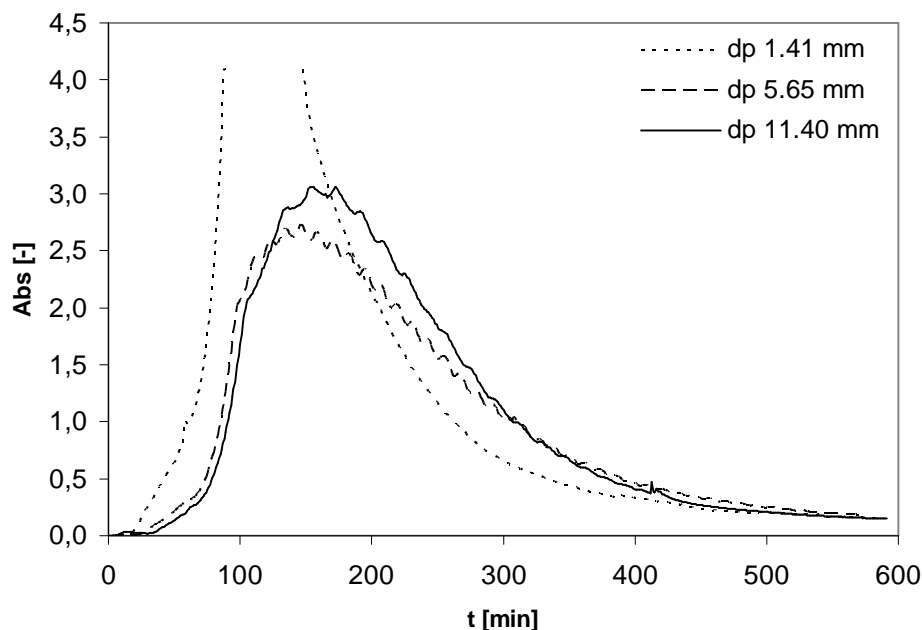


Figura 3.26. Cinética de extracción para 300 g como una función del tamaño de partícula. Partículas desgasificadas.

Los resultados mostrados en las Figuras 3.14, 3.17 y 3.18 se pueden observar en las Figuras 3.24, 3.25 y 3.26: los tiempos medios de las cinéticas aumentan con el tamaño de las partículas y las curvas de distribución se hacen más aplastadas y más simétricas al aumentar el tamaño de partícula.

3.3.1 Selección de las variables que explican la variabilidad de los datos.

Las variables experimentales estudiadas se van a utilizar para construir un modelo empírico. Se va a considerar como funciones objetivo, el rendimiento de la extracción y el contenido de materia orgánica al final de la extracción. Estas variables se pueden expresar como una función del resto de variables.

$$R = f(m, d_p, \varepsilon, OI_i, t_{ext}, T, P, q, \tau, u_p, t_{lecho}) \quad [3-16]$$

$$OI_f = f(m, d_p, \varepsilon, OI_i, t_{ext}, T, P, q, \tau, u_p, t_{lecho}) \quad [3-17]$$

En ambos casos se va a considerar un modelo lineal para poder determinar cuales son las variables que afectan al sistema de forma significativa. Este modelo, aunque es sencillo, resulta suficiente para determinar las variables que más influyen en la variable objetivo. El modelo aparecería descrito por la siguiente expresión.

$$y(x) = b_0 + \sum_i^k b_i \cdot x_i \quad [3-18]$$

En donde y es la variable respuesta del problema, x_i es la variable independiente y b_i es el coeficiente i asociado a la variable i .

Los valores de los coeficientes de correlación de la matriz de correlación indican que las variables se encuentran correlacionadas. Este hecho informa de la presencia de multicolinealidad en los datos la cual podría afectar a la estabilidad de los coeficientes del modelo.

Existen diferentes métodos para detectar la multicolinealidad de los datos. A continuación se van utilizar dos de ellos. Por un lado, determinando el coeficiente de incremento de la varianza (Variance Inflation Factor, VIF), el cual se define como sigue:

$$VIF(b_i) = C_{ii} \quad [3-19]$$

$$C = (X^T X)^{-1} \quad [3-20]$$

Algunos autores recomiendan que los valores de C_{ii} deban ser inferiores a 10 para que no exista multicolinealidad en los datos [12].

Otro método para poder determinar la existencia de multicolinealidad consiste en determinar el número de condicionamiento (κ) de la matriz X , el cual se obtiene calculando los valores singulares de la matriz. Para ello debe realizarse una descomposición singular de la matriz $X^T X$.

$$\kappa = \frac{s_{\max}}{s_{\min}} \quad [3-21]$$

s_{\max} y s_{\min} corresponden respectivamente al valor singular máximo y mínimo de la matriz. Algunos autores recomiendan valores de κ inferiores a 100 para garantizar la no existencia de colinealidad [13].

Se han considerado los siguientes modelos lineales para los datos de rendimiento y de contenido de materia orgánica al final de la extracción:

$$R = a_0 + \sum_{i=1}^{10} a_i x_i \quad [3-22]$$

$$OI_f = a_0 + \sum_{i=1}^{10} a_i x_i \quad [3-23]$$

en donde x_i corresponde a las variables adimensionalizadas:

$$x_{ij} = \frac{z_{ij} - \bar{z}_i}{\sqrt{\sum_{i=1}^{10} \frac{(z_{ij} - \bar{z}_i)^2}{n-1}}} \quad [3-24]$$

z_{ij} corresponde al valor i de la variable j .

En la Tabla 3.22 se indican los valores de los factores de incremento de la varianza (VIF), C_{ij} , para cada una de las variables. Debe tenerse presente que la matriz de datos, X , es la misma para los dos modelos indicados.

Tabla 3.22. Valores del coeficiente de incremento de la varianza para la matriz X.

Variable x_i (Z)	C_{ii}
x_0	0.0034
x_1 (m_p)	1.0906
x_2 (d_p)	5.5917
x_3 (ε)	2.8377
x_4 (Ol_i)	4.2115
x_5 (t_{ext})	0.0652
x_6 (T)	0.0956
x_7 (P)	0.0711
x_8 (q)	0.0340
x_9 (τ)	0.2072
x_{10} (u_p)	0.4327
x_{11} (t_{lecho})	0.7834

La matriz de datos del modelo presenta valores para el coeficiente de incremento de la varianza inferiores a 5 lo que indica la no existencia de colinealidad entre las variables. Por otro lado, el número de condicionamiento (κ) es 68 que también indica la no existencia de colinealidad.

Para medir el grado de ajuste de los datos se han utilizado tres parámetros diferentes.

Coeficiente de correlación corregido. ($R_{corr.}^2$)

Resulta más adecuado que el coeficiente de correlación, R^2 .

$$R_{corr.}^2 = 1 - (1 - R^2) \left(\frac{n-1}{n-p} \right) \quad [3-25]$$

En dónde p, es el número de parámetros y n es el número de datos utilizado en el modelo.

Suma de los cuadrados de regresión predichos (PRESS).

Esta técnica se basa en eliminar uno de los puntos experimentales, calculándose el modelo sin dicho punto y posteriormente se estima el residuo de dicho punto con el modelo obtenido anteriormente. Este proceso se repite para cada punto experimental. Finalmente, se suman todos los residuos y aquel modelo con el menor valor para el PRESS se toma como el más adecuado.

Variabilidad predicha (Q^2).

Representa la fracción total de variación de la respuesta que puede ser predicha por el modelo. Una pequeña desviación entre los residuos reales y los predichos implicará un valor bajo de PRESS y un valor alto para la variación predicha. El valor de SS_T representa la suma de los cuadrados totales de los datos.

$$Q^2 = \frac{SS_T - \text{PRESS}}{SS_T} \quad [3-26]$$

En la Tabla 3.23 se indican valores para los coeficientes R^2 y Q^2 .

Tabla 3.23. Valores comparativos de R^2 y Q^2 [14].

Tipo de dato	R^2	Q^2
Químicos	Aceptable > 0.8	Aceptable > 0.5 Excelente >0.8
Biológicos	Aceptable > 0.7	Aceptable > 0.5

El número de variables que constituye el modelo es muy elevado y por ello debe buscarse un modelo con el menor número de variables pero que al mismo tiempo no pierda capacidad de predicción. Por tanto debe aplicarse una

técnica iterativa que en cada paso elimine la variable que menor importancia tenga para explicar los datos.

Para seleccionar que variables se eliminan del modelo se hará uso de la técnica de eliminación basada en la importancia de los predictores, definida ésta como [15]:

$$\phi_i = \frac{|b_i| \cdot s_i}{\sum_{i=1}^k |b_i| \cdot s_i} \quad [3-27]$$

En donde b_i es el valor del coeficiente de regresión y s_i es la desviación estándar asociada al parámetro i . Un pequeño valor de $|b_i| s_i$ indica que el intervalo de contribución de la variable de predicción a la respuesta es pequeño. Después de cada ciclo la variable con el mínimo valor de ϕ_i se elimina y el modelo se calcula de nuevo con las restantes variables. Al mismo tiempo, en cada ciclo se calculan las variables que miden el grado de ajuste (R^2 , R^2_{correg} , PRESS, Q^2).

Los coeficientes del modelo completo se dan en la siguiente ecuación que se ha obtenido por regresión de mínimos cuadrados ordinaria:

$$R(\%) = 49.39 - 6.02x_1 + 6.58x_2 - 5.95x_3 - 0.45x_4 - 0.12x_5 + 0.01x_6 + 0.72x_7 - 1.19x_8 - 0.13x_9 + 2.52x_{10} + 6.04x_{11} \quad [3-29]$$

Los parámetros del grado de ajuste se indican en la Tabla 3.24. El análisis de los residuos normalizados se indica en la Figura 3.28, en la cual se observa que los datos presentan para el dato número 7 un valor que corresponde a -2,7 veces la desviación estándar de los residuos.

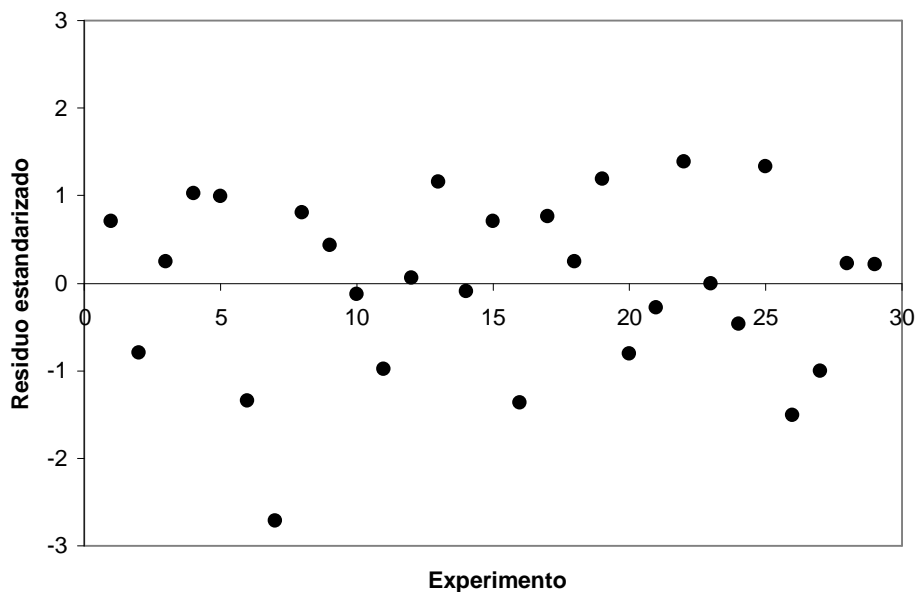


Figura 3.27. Residuos asociados a la regresión lineal (OLS).

El valor con residuo -2.7 se ha eliminado del conjunto de datos y se ha realizado un proceso de reducción de variables hacia atrás tal y como se indicó anteriormente. En las Figuras 3.29 y 3.30 se observa que en la iteración 7 se alcanza un mínimo para el valor de PRESS y un máximo para Q^2 . Por su parte los valores de R^2 y R^2_{correg} mantienen un valor aproximadamente constante y después de la iteración 7 disminuyen rápidamente.

Tabla 3.24. Resultados parciales para la reducción de la dimensionalidad del modelo de rendimiento.

Iteración	PRESS	Q^2	R^2	R^2_{correg}	Coeficientes											
					b_0	b_1	b_2	b_3	b_4	b_5	b_6	b_7	b_8	b_9	b_{10}	b_{11}
0	395.8	0.734	0.958	0.929	b_0	b_1	b_2	b_3	b_4	b_5	b_6	b_7	b_8	b_9	b_{10}	b_{11}
1	321.6	0.784	0.958	0.933	b_0	b_1	b_2	b_3	b_4	b_5		b_7	b_8	b_9	b_{10}	b_{11}
2	265.2	0.822	0.958	0.937	b_0	b_1	b_2	b_3	b_4			b_7	b_8	b_9	b_{10}	b_{11}
3	327.0	0.780	0.946	0.924	b_0	b_1	b_2	b_3	b_4				b_8	b_9	b_{10}	b_{11}
4	204.7	0.862	0.946	0.927	b_0	b_1	b_2	b_3	b_4				b_8		b_{10}	b_{11}
5	182.6	0.877	0.946	0.931	b_0	b_1	b_2	b_3	b_4						b_{10}	b_{11}
6	180.9	0.878	0.927	0.911	b_0	b_1	b_2	b_3	b_4							b_{11}
7	166.1	0.888	0.927	0.915	b_0	b_1	b_2	b_3								b_{11}
8	1130.6	0.240	0.455	0.387	b_0	b_1		b_3								b_{11}
9	1559.5	0.048	0.159	0.092	b_0	b_1										b_{11}

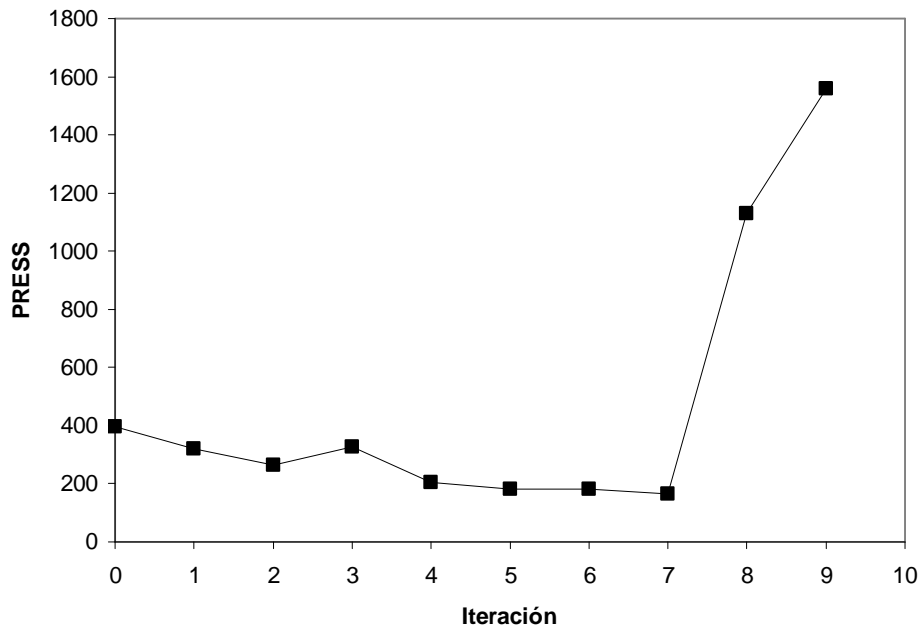


Figura 3.28. Variación de PRESS con la variable eliminada del modelo de rendimiento.

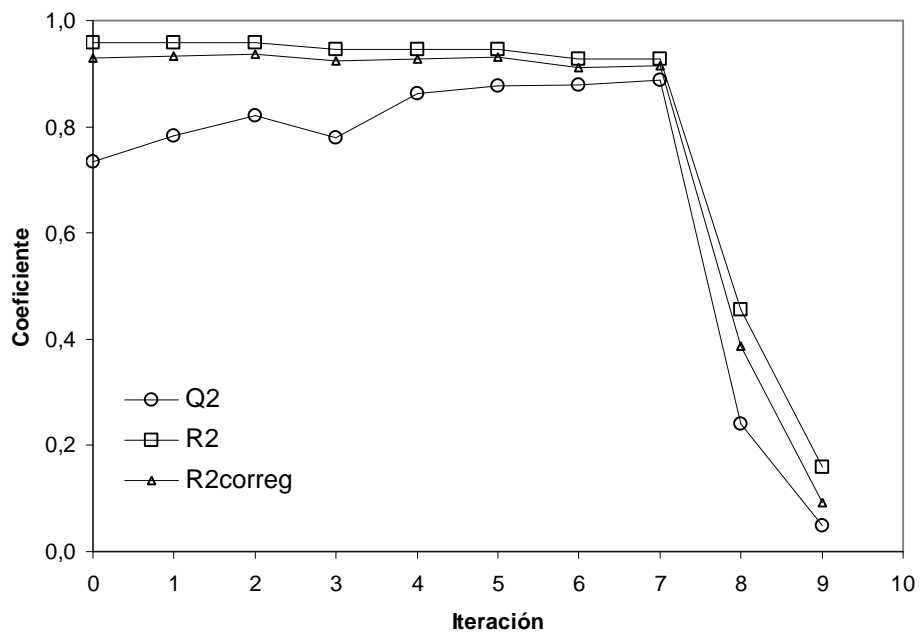


Figura 3.29. Coeficientes de ajuste como una función de la variable eliminada del modelo de rendimiento.

Los coeficientes del modelo final se indican en la Tabla 3.25 y en la Ecuación [3-29]. El modelo indica que la masa de partículas (o altura de lecho)

y la fracción de huecos actúan de forma negativa en el rendimiento de la extracción. Mientras que el diámetro de partícula y el tiempo de residencia en el lecho tienen un efecto positivo sobre la extracción.

Tabla 3.25. Coeficientes del modelo final de regresión para el rendimiento de la extracción.

Coeficientes	
b_0 (Constante)	49,14 (0,85)*
b_1 (m_p)	-5,74 (2,73)
b_2 (d_p)	6,43 (1,09)
b_3 (ϵ)	-7,28 (1,03)
b_{11} (t_{lecho})	6,01 (2,75)

* Los valores entre paréntesis corresponden al valor del intervalo para el 95% de confianza.

$$R = 49.14 - 5.74 \cdot x_{mp} + 6.43 \cdot x_{dp} - 7.28 \cdot x_{\epsilon} + 6.01 \cdot x_{tlecho} \quad [3-29]$$

El aumento de la masa de partículas en el lecho, o la altura del lecho, produce una disminución del rendimiento. Este comportamiento está motivado por el incremento de la dispersión en el lecho al aumentar la longitud del mismo y a una mala distribución del fluido en el lecho. Aunque este fenómeno debería mejorar al disminuir el tamaño de partícula ocurre que esta variable, d_p , afecta al rendimiento de la extracción de forma positiva: el rendimiento aumenta al aumentar el tamaño de partícula. Este comportamiento estaría motivado por un aumento del contenido de materia orgánica inicial en las partículas.

La fracción de huecos tiene un efecto negativo sobre el rendimiento, este efecto estaría relacionado con la dispersión en el lecho: mayores fracciones de huecos generan una mayor dispersión y por tanto un peor contacto entre el fluido y el sólido.

El tiempo de residencia del fluido en el lecho tiene un efecto positivo sobre el rendimiento de la extracción. Para este comportamiento se ha encontrado la siguiente justificación. Puede ocurrir que la mezcla de productos de extracción (bitumen) más concentrada para tiempos de residencia largos presente unas mejores características de extracción. Será necesario realizar

más experimentos modificando el intervalo de tiempos de residencia del disolvente de extracción.

Los datos para el modelo propuesto se han contrastado con los resultados obtenidos por medio de un análisis robusto de los datos [16]. El análisis robusto permite eliminar posibles valores anómalos en los datos, para lo cual se realiza una ponderación de los residuos de acuerdo con los métodos propuestos por Hueber y Tukey [16]. En ambos casos, se asigna diferente importancia a los residuos dependiendo de su valor.

La función de peso de Hueber establece:

$$w_i = 1 \quad \text{si } |r_i| \leq c$$

[3-30]

$$w_i = \frac{c}{|r_i|} \quad \text{si } |r_i| > c$$

en dónde c es una constante de libre elección y w_i es el peso asignado al residuo.

Por su parte, la función de peso de Tukey establece los siguientes valores para la ponderación:

$$w_i = \frac{(d^2 - r_i^2)^2}{d^4} \quad \text{si } |r_i| < d$$

[3-31]

$$w_i = 0 \quad \text{si } |r_i| > d$$

en dónde $d > 0$ es una constante de corte, a libre elección por parte del usuario. En la Figura 3.30 se muestran los valores de ponderación para las

funciones de Tukey y Hueber para diferentes valores de c y d como una función del residuo estandarizado.

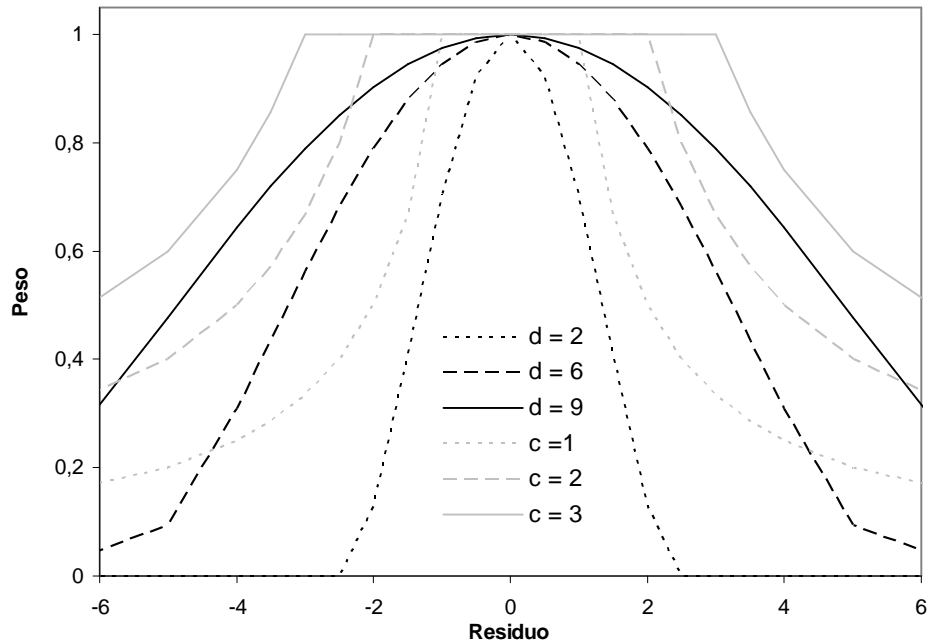


Figura. 3.30. Ponderación de los residuos de acuerdo con la función de peso de Hueber (línea gris) y de acuerdo con la función de peso de Tukey (línea negra).

Los resultados de los diferentes ajustes utilizando métodos robustos se indican en la Tabla 3.26.

Tabla 3.26. Ajuste del modelo completo utilizando un análisis robusto de los datos.

	OLS	Hueber(c=1.5)	Hueber(c=2.5)	Tukey(d = 6)	Tukey(d = 9)
Constante	49,39	49,78	49,45	50,23	49,45
x ₁	-6,02	-4,72	-6,24	-2,44	-6,12
x ₂	6,58	7,85	6,56	13,93	6,65
x ₃	-5,95	-6,76	-5,98	-10,79	-6,03
x ₄	-0,45	-0,89	-0,29	-6,20	-0,39
x ₅	-0,12	-0,14	-0,10	0,06	-0,11
x ₆	0,01	-0,27	0,00	-0,48	0,00
x ₇	0,72	0,74	0,83	0,39	0,79
x ₈	-1,19	-1,94	-1,16	-2,94	-1,18
x ₉	-0,13	-0,56	-0,02	-1,48	-0,07
x ₁₀	2,52	2,56	2,51	2,66	2,51
x ₁₁	6,04	4,87	6,20	2,97	6,10

En la Tabla 3.27 se indican los valores de los residuos y pesos asociados a cada uno de los ajustes indicados.

Tabla 3.27. Residuos (r) y pesos (w) asociados a cada uno de los datos.

	OLS	Hueber(c=1.5)		Hueber(c=2.5)		Tukey (d = 6)		Tukey (d = 9)	
	r	r	w	r	w	r	w	r	w
1	0,70	0,50	1,00	1,09	1,00	-0,02	1,00	1,10	0,99
2	-0,79	-0,76	1,00	-1,44	1,00	-0,04	0,99	-1,42	0,98
3	0,25	0,42	1,00	0,50	1,00	0,06	0,98	0,46	1,00
4	1,02	0,41	1,00	1,60	1,00	0,04	0,99	1,61	0,97
5	0,99	1,73	0,77	1,86	1,00	1,37	0,00	1,85	0,96
6	-1,35	-2,79	0,48	-2,59	1,00	-3,05	0,00	-2,58	0,93
7	-2,71	-6,27	0,21	-5,43	0,69	-6,18	0,00	-5,37	0,71
8	0,80	1,62	0,82	1,50	1,00	0,00	1,00	1,50	0,98
9	0,44	0,48	1,00	0,87	1,00	-0,09	0,95	0,82	0,99
10	-0,12	0,03	1,00	-0,27	1,00	0,37	0,33	-0,24	1,00
11	-0,98	-1,41	0,94	-1,79	1,00	-1,16	0,00	-1,78	0,97
12	0,06	0,06	1,00	0,16	1,00	-0,23	0,69	0,15	1,00
13	1,16	0,71	1,00	1,90	1,00	-0,02	1,00	1,91	0,96
14	-0,09	-0,17	1,00	-0,25	1,00	0,08	0,99	-0,21	1,00
15	0,71	0,97	1,00	1,33	1,00	0,09	0,95	1,30	0,98
16	-1,36	-4,73	0,28	-2,60	1,00	-6,93	0,00	-2,67	0,92
17	0,76	1,24	1,00	1,60	1,00	0,12	0,91	1,55	0,97
18	0,24	0,23	1,00	0,47	1,00	-0,05	0,98	0,44	1,00
19	1,19	1,04	1,00	1,77	1,00	1,43	0,00	1,84	0,96
20	-0,80	-1,62	0,82	-1,50	1,00	-4,12	0,00	-1,50	0,98
21	-0,29	-0,76	1,00	-0,58	1,00	-1,09	0,00	-0,59	1,00
22	1,39	2,45	0,54	2,47	1,00	2,71	0,00	2,51	0,93
23	-0,01	0,18	1,00	-0,10	1,00	-0,07	0,97	-0,05	1,00
24	-0,47	-0,89	1,00	-0,75	1,00	-1,41	0,00	-0,78	0,99
25	1,34	1,11	1,00	2,36	1,00	-0,01	1,00	2,38	0,94
26	-1,51	-4,36	0,31	-2,71	1,00	-6,09	0,00	-2,78	0,92
27	-1,00	-1,25	1,00	-1,95	1,00	0,02	1,00	-1,91	0,96
28	0,22	0,07	1,00	0,34	1,00	-0,02	1,00	0,33	1,00
29	0,21	0,38	1,00	0,48	1,00	-0,03	0,99	0,43	1,00

Comparando los datos para los coeficientes de la Tabla 3.25 y 3.26 se observa que los coeficientes obtenidos son similares. Obsérvese en la Tabla 3.27 los menores pesos aplicados a los residuos más grandes, esto convierte a los métodos de regresión robusta en una buena técnica para eliminar conjuntos de datos poblados con datos anómalos.

El mismo procedimiento utilizado con el rendimiento se ha seguido con el modelo correspondiente al contenido de materia orgánica al final de la extracción (OI_f). Los coeficientes del modelo [3-23] después de aplicar una correlación de mínimos cuadrados ordinaria:

$$OI_f (kg / kg) = 0.145 + 0.012x_1 + 0.029x_2 - 0.011x_3 - 0.011x_4 - 0.007x_5 + 0.009x_6 + 0.001x_7 + 0.005x_8 - 0.008x_9 - 0.008x_{10} - 0.019x_{11}$$

[3-32]

En la Figura 3.36 se indican los valores de los residuos asociados a la anterior ecuación.

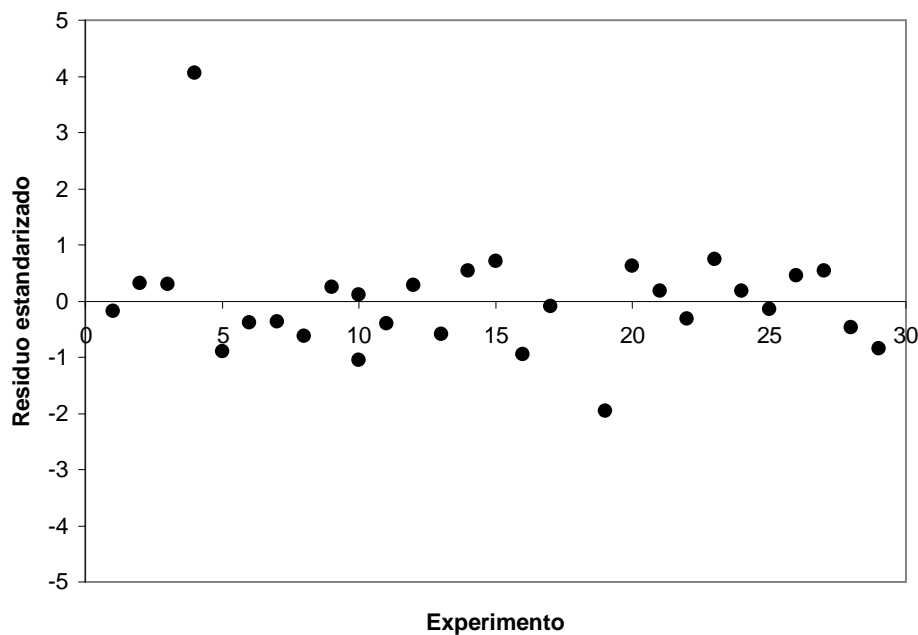


Figura 3.31. Residuos asociados a los datos experimentales.

Los valores de los residuos 4 y el 19 presentan valores de 4.05 y -1.95 respectivamente, lo que indicaría la presencia de dos posibles datos anómalos. Dichos valores anómalos se han eliminado del modelo. Siguiendo el procedimiento anteriormente indicado, al modelo inicial se le ha reducido en

dimensionalidad hasta encontrar el modelo que mejor se ajusta a los datos. Los resultados del anterior análisis se muestran en la Tabla 3.28.

Tabla 3.28. Resultados parciales para la reducción de la dimensionalidad del modelo de contenido de materia orgánica al final de la extracción.

It.	PRESS	Q ²	R ²	R ² _{corr}	Coeficientes											
					b ₀	b ₁	b ₂	b ₃	b ₄	b ₅	b ₆	b ₇	b ₈	b ₉	b ₁₀	b ₁₁
0	0,0046	-0,976	0,718	0,511	b ₀	b ₁	b ₂	b ₃	b ₄	b ₅	b ₆	b ₇	b ₈	b ₉	b ₁₀	b ₁₁
1	0,0030	-0,320	0,718	0,542	b ₀	b ₁	b ₂	b ₃	b ₄	b ₅	b ₆	b ₇	b ₈		b ₁₀	b ₁₁
2	0,0027	-0,176	0,717	0,567	b ₀	b ₁	b ₂	b ₃	b ₄	b ₅	b ₆		b ₈		b ₁₀	b ₁₁
3	0,0025	-0,063	0,712	0,584	b ₀	b ₁	b ₂	b ₃	b ₄		b ₆		b ₈		b ₁₀	b ₁₁
4	0,0023	0,010	0,709	0,601	b ₀	b ₁	b ₂	b ₃	b ₄				b ₈		b ₁₀	b ₁₁
5	0,0022	0,054	0,709	0,621	b ₀	b ₁	b ₂		b ₄				b ₈		b ₁₀	b ₁₁
6	0,0017	0,255	0,697	0,625	b ₀	b ₁	b ₂						b ₈		b ₁₀	b ₁₁
7	0,0013	0,439	0,696	0,640	b₀	b₁	b₂								b₁₀	b₁₁
8	0,0014	0,375	0,573	0,517	b ₀	b ₁	b ₂									b ₁₁
9	0,0027	-0,159	0,096	0,021	b ₀	b ₁									b ₁₀	b ₁₁

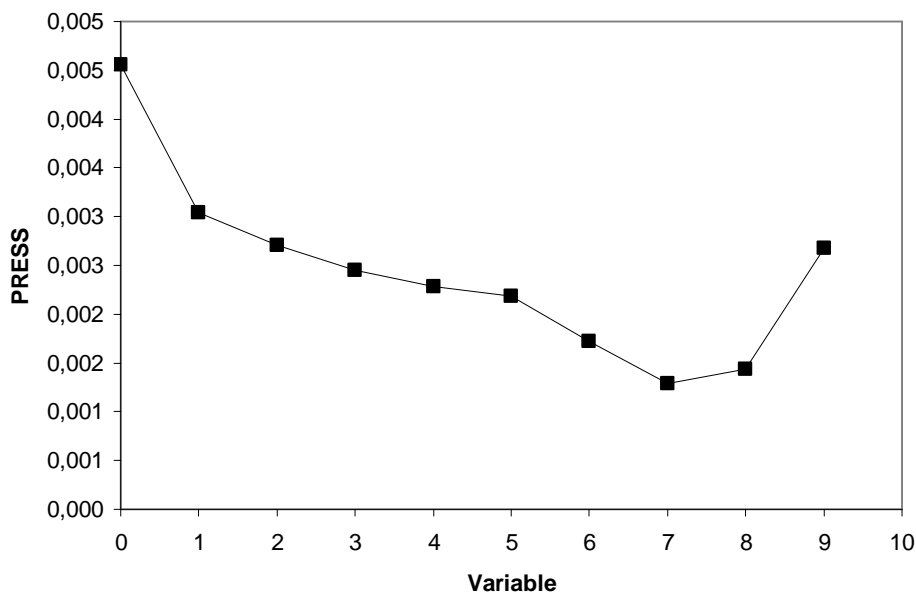


Figura 3.32. Dependencia de PRESS con la variable eliminada del modelo de contenido de materia orgánica al final de la extracción.

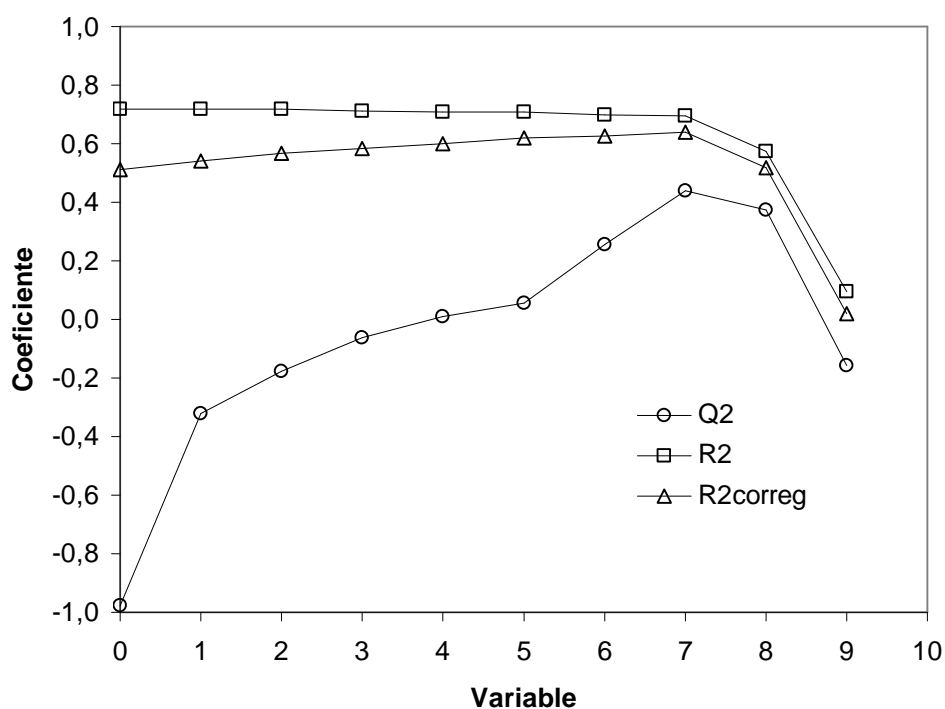


Figura 3.33. Coeficiente de ajuste como una función de la variable eliminada en el modelo de contenido de materia orgánica.

De acuerdo con los resultados obtenidos en los apartados anteriores los coeficientes que mejor describen el modelo se indican en la Tabla 3.29 y por medio de la Ecuación 3.33.

Tabla 3.29. Coeficientes para el modelo final de regresión para el contenido de materia orgánica (Ol_f).

Coeficientes	
b_0 (Constante)	0,140 (0,002)*
b_1 (m_p)	0,014 (0,007)
b_2 (d_p)	0,006 (0,003)
b_{10} (u_p)	-0,003 (0,002)
b_{11} (t_{lecho})	-0,015 (0,007)

* Los valores entre paréntesis corresponden al valor del intervalo para el 95% de confianza.

$$OI_f = 0.140 + 0.014 \cdot x_{mp} + 0.006 \cdot x_{dp} - 0.003 \cdot x_{up} - 0.015 \cdot x_{lecho} \quad [3-33]$$

El análisis de regresión indica que el contenido de materia orgánica en las pizarras al final de la extracción aumenta al aumentar la altura del lecho (masa de partículas). Esto implica que existe una mala distribución del fluido en el lecho, y los efectos de la dispersión aumentan al aumentar la altura de lecho. Esto trae consigo que no se recupere de forma uniforme el bitumen que se va generando como consecuencia de la ruptura térmica y que las reacciones secundarias de recombinación disminuyen la cantidad recuperada.

Al aumentar el diámetro de partícula aumenta el contenido de materia orgánica residual al final de la extracción. Este comportamiento encuentra su explicación en dos posibles causas. Por un lado, las partículas más grandes presentan un mayor contenido de materia orgánica lo que implica que para un mismo tiempo de extracción aquellas partículas que tengan un mayor contenido inicial de materia orgánica tendrán contenidos superiores al final de la extracción. Por otro lado la resistencia a la transferencia de materia es superior para las partículas más grandes, lo que implica mayores concentraciones de materia orgánica en la partícula al final de la extracción.

La velocidad del fluido en el espacio entre partículas influye negativamente sobre el contenido de materia orgánica al final de la extracción. Esto implica que al aumentar la velocidad del fluido disminuye el contenido de materia orgánica residual. Este comportamiento se puede justificar por una mejora en el coeficiente de transferencia externo de la partícula, el cual disminuiría el efecto de las reacciones de recombinación en el interior de la partícula. Este efecto debe tomarse con cautela por que el valor del intervalo de confianza del coeficiente esta muy próximo a cero.

Un aumento del tiempo de residencia implica una disminución del contenido de materia orgánica residual en el mineral. Como se observó anteriormente para el caso del rendimiento (R), el incremento de la capacidad

para extraer de la mezcla se apunta como una posible causa de este comportamiento.

Los datos del contenido de materia orgánica al final de la extracción se han sometido a un análisis de regresión robusto. Los valores de los coeficientes de regresión robusta se indican en la Tabla 3.30.

Tabla 3.30. Ajuste del modelo completo utilizando un análisis robusto de los datos.

	OLS	Hueber(c=1.5)	Hueber(c=2.5)	Tukey(d=6)	Tukey(d=9)
Const.	0,145	0,140	0,140	0,137	0,139
x ₁	0,012	0,015	0,015	0,006	0,017
x ₂	0,029	0,007	0,008	-0,001	0,004
x ₃	-0,011	-0,001	-0,001	0,006	0,001
x ₄	-0,011	0,000	-0,001	0,006	0,000
x ₅	-0,007	-0,001	-0,001	0,001	0,000
x ₆	0,009	0,001	0,001	0,002	0,000
x ₇	0,001	-0,001	-0,001	-0,001	-0,002
x ₈	0,005	0,003	0,003	0,008	0,003
x ₉	-0,008	-0,001	-0,001	0,004	-0,001
x ₁₀	-0,008	-0,006	-0,007	-0,008	-0,007
x ₁₁	-0,019	-0,016	-0,017	-0,008	-0,017

El análisis de los resultados de la Tabla 3.30 indica que los coeficientes más importantes en la mayoría de los casos de regresión robusta corresponden a los coeficientes asociados a (m_p , d_p , u_p y t_{lecho}). Estos son los mismos coeficientes que se obtuvieron en la Ecuación [3-33]. En la Tabla 3.31 se muestran los residuos asociados al análisis de regresión robusto.

Tabla 3.31. Residuos y pesos asociados a cada uno de los datos experimentales.

	OLS		Hueber(c=1.5)		Hueber(c=2.5)		Tukey (d = 6)		Tukey (d = 9)	
	r		r	w	r	w	r	w	r	w
1	-0,004		-0,004	1,00	-0,004	1,00	0,000	1,00	-0,003	0,99
2	0,007		0,004	1,00	0,004	1,00	0,000	1,00	0,004	0,98
3	0,006		0,001	1,00	0,001	1,00	-0,002	0,95	0,000	1,00
4	0,089		0,137	0,04	0,135	0,07	0,156	0,00	0,145	0,00
5	-0,020		-0,007	0,85	-0,007	1,00	-0,003	0,84	-0,006	0,95
6	-0,008		0,001	1,00	0,001	1,00	0,003	0,88	0,003	0,99
7	-0,008		0,013	0,44	0,013	0,76	0,025	0,00	0,019	0,51
8	-0,014		-0,005	1,00	-0,006	1,00	-0,004	0,76	-0,004	0,97
9	0,005		0,000	1,00	0,000	1,00	0,000	1,00	-0,001	1,00
10	0,003		0,001	1,00	0,001	1,00	-0,001	0,98	0,001	1,00
11	-0,009		0,003	1,00	0,003	1,00	0,003	0,78	0,005	0,97
12	0,006		0,000	1,00	0,001	1,00	0,001	0,98	-0,001	1,00
13	-0,013		-0,010	0,56	-0,010	1,00	0,001	0,98	-0,007	0,91
14	0,012		0,001	1,00	0,003	1,00	0,001	0,96	0,002	0,99
15	0,016		-0,001	1,00	0,000	1,00	-0,003	0,84	-0,002	0,99
16	-0,021		0,004	1,00	0,004	1,00	0,025	0,00	0,008	0,90
17	-0,002		-0,004	1,00	-0,004	1,00	-0,002	0,94	-0,005	0,95
18	-0,023		-0,003	1,00	-0,004	1,00	0,000	1,00	-0,002	1,00
19	-0,043		-0,014	0,41	-0,015	0,65	-0,001	0,97	-0,008	0,90
20	0,014		0,005	1,00	0,006	1,00	0,004	0,76	0,004	0,97
21	0,004		0,002	1,00	0,003	1,00	0,002	0,95	0,003	0,99
22	-0,007		-0,007	0,86	-0,006	1,00	-0,005	0,60	-0,006	0,95
23	0,016		0,024	1,00	0,003	1,00	-0,002	0,90	0,002	1,00
24	0,004		0,002	1,00	0,002	1,00	0,004	0,75	0,001	1,00
25	-0,003		-0,005	1,00	-0,006	1,00	0,000	1,00	-0,006	0,95
26	0,010		0,008	0,69	0,007	1,00	0,017	0,00	0,007	0,93
27	0,012		0,005	1,00	0,006	1,00	0,001	0,98	0,006	0,95
28	-0,010		-0,002	1,00	-0,003	1,00	0,001	0,98	-0,002	1,00
29	-0,018		-0,003	1,00	-0,004	1,00	0,000	1,00	-0,002	0,99

El análisis del modelo de la relación de materia orgánica a materia inorgánica depende de la masa de partículas, del diámetro de partícula, de la velocidad en el espacio entre partículas y del tiempo de residencia del fluido en el lecho.

Los modelos anteriores son interesantes en tanto que proporcionan la mejor descripción de los datos. Pero desde el punto de vista práctico sería

deseable un modelo que proporcione el rendimiento de la extracción como una función de variables características del mineral y no dependientes del tamaño de partícula o la altura de lecho. Se va a buscar un modelo para el rendimiento basado en el contenido de materia orgánica inicial en el mineral. Los mejores datos para los coeficientes del modelo lineal se indican en la Tabla 3.32 y los resultados se ilustran en la Figura 3.34.

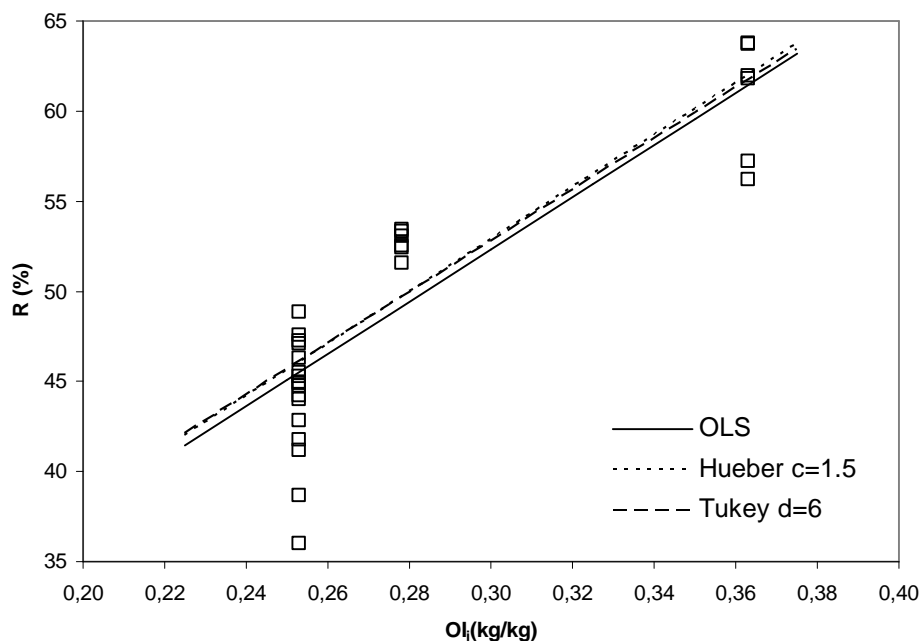


Figura 3.34. Rendimiento de la extracción como una función del contenido de materia orgánica inicial (OI_i).

Tabla 3.32 Coeficientes del modelo de rendimiento como función del contenido de materia orgánica inicial.

	Hueber		Tukey		
	c = 1.5	c = 2.5	d = 6	d = 9	OLS
b_0	8.89 (1.19)	9.76 (1.19)	10.21 (1.19)	9.45 (1.20)	8.89
$b_1 (OI_i)$	144.78 (4.21)	142.32 (4.21)	142.01 (4.21)	143.51 (4.21)	144.78

Coeficientes calculados sin normalizar los datos. (Intervalo de confianza).

Una función que permitiría predecir los tiempos medios de residencia se indica a continuación:

$$t_{med} = f(d_p, \varepsilon, T) \quad [3-33]$$

Para predecir la dependencia se ha considerado un modelo lineal para las variables:

$$t_{med} = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 \quad [3-34]$$

Aplicando los métodos anteriormente descritos para la reducción del número de variables en el modelo se obtienen los resultados de la Tabla 3.33 y Tabla 3.34.

Tabla 3.33. Coeficientes del modelo de tiempo medio de las cinéticas de extracción.

Iter.	PRESS	Q ²	R ²	R ² _{adj}	Constantes			
					b ₀	b ₁	b ₂	b ₃
0	5140,5	0,114	0,715	0,629	b ₀	b ₁	b ₂	b ₃
1	5049,7	0,129	0,706	0,653	b ₀	b ₁	b ₂	
2	3782,1	0,348	0,605	0,572	b₀	b₁		

Tabla 3.34. Coeficientes del modelo de tiempo medio de las cinéticas de extracción.

	Hueber		Tukey		
	c = 1.5	c = 2.5	d = 6	d = 9	OLS
b ₀	196.45 (0.67)	193.04 (0.67)	200.6 (0.67)	199.97 (0.67)	184.26
b ₁ (d _p)	4.06 (0.10)	5.03 (0.10)	4.03 (0.10)	4.01 (0.10)	6.21

Coeficientes calculados sin normalizar los datos. (Intervalo de confianza).

El modelo de la Tabla 3.34 junto con los valores experimentales aparece representado en la Figura 3.35.

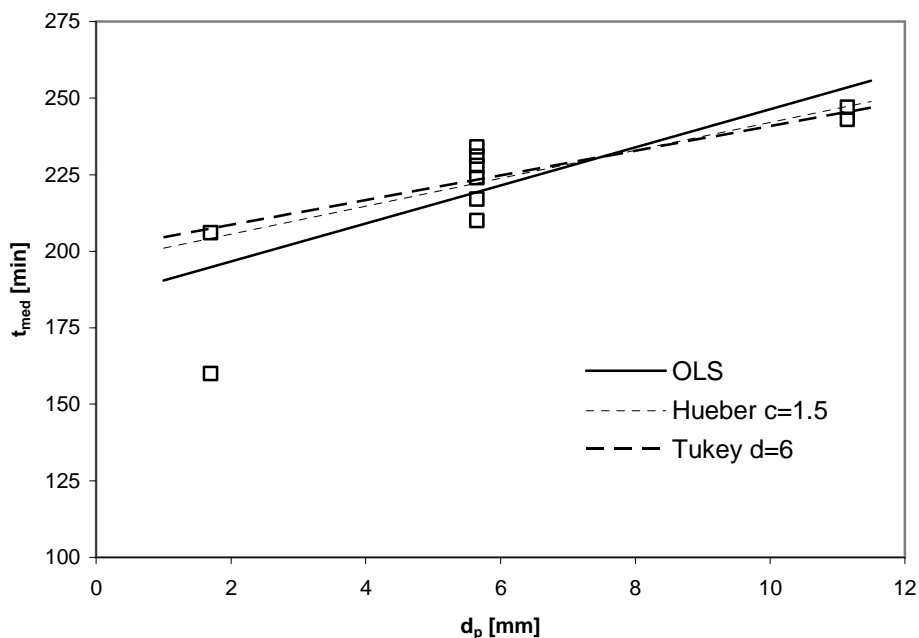


Figura 3.35. Tiempo medio de las cinéticas de extracción como una función del diámetro de partícula.

El análisis de los resultados muestra que el tiempo medio de las cinéticas de extracción depende del diámetro de partícula. Esto indica que el proceso de extracción está controlado por el tamaño de las partículas. En las partículas más grandes el bitumen necesita mucho más tiempo para difundir dentro del mineral. La temperatura media del lecho no presenta un efecto significativo, ni tampoco la fracción de huecos del lecho.

El área debajo de las curvas de absorción debe ser proporcional al contenido de materia orgánica que se ha extraído de las pizarras. Si se representa la materia orgánica extraída, como una función del tiempo, haciendo uso de la siguiente ecuación:

$$m_{extraida}(t) = \int_0^t q(t) \cdot C_{bitumen}(t) \cdot dt \quad [3-35]$$

Debe cumplirse la ley de Lambert-Beer:

$$C_{bitumen}(t) = \alpha \cdot Abs(t) \quad [3-36]$$

$$m_{extraida}(t) = \alpha \cdot \int_0^t q(t) \cdot Abs(t) \cdot dt \quad [3-37]$$

Por tanto, representando la masa extraída con respecto a la integral de la absorbancia se obtendría la constante de absorbancia para las extracciones.

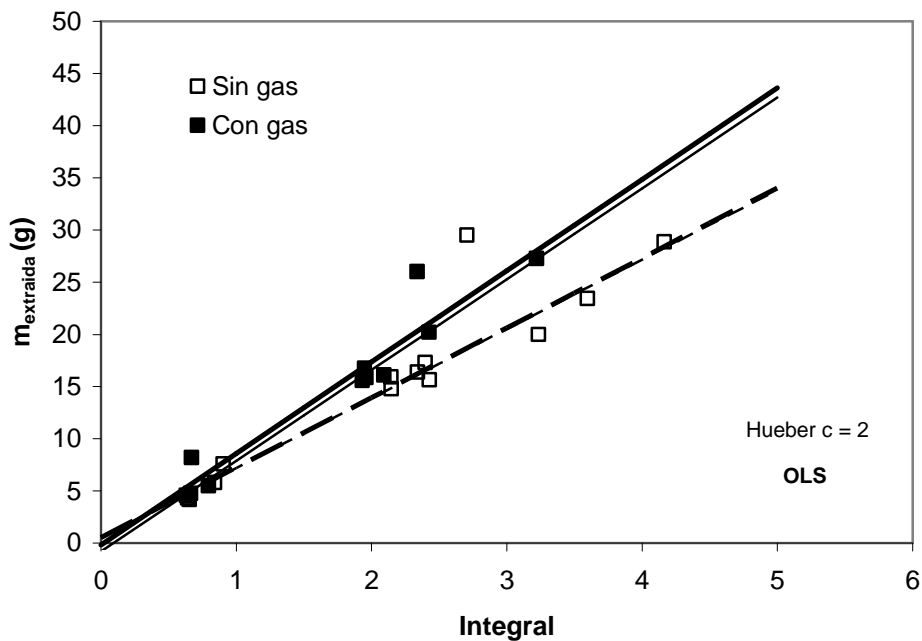


Figura 3.36. Correlación entre el bitumen extraído y la integral (tiempo evaluado en minutos y caudal en kg/h) con respecto al tiempo de la ecuación [3-37].

Los resultados de la Figura 3.36 indican que para una misma cantidad extraída los datos de las partículas con gas presentan una absorbancia mayor. Esta diferencia aumenta al aumentar la masa extraída. Esto implica, como era de esperar, que el contenido de volátiles aumenta al aumentar la masa de sólidos que se extrae. En la Tabla 3.35 se muestran los coeficientes asociados a las ecuaciones ilustradas en la Figura 3.36.

Tabla 3.35. Coeficientes asociados a la ecuación anterior para la absorbancia.

	Con gas		Sin gas	
	OLS	Hueber $c = 2$	OLS	Hueber $c = 2$
Constante	0.16 (2.34)	-0.81 (0.78)	0.57 (1.17)	0.53 (0.56)
Pendiente	8.20 (1.21)	8.70 (0.39)	6.56 (0.51)	6.66 (0.24)

Coeficientes calculados sin normalizar los datos. (Intervalo de confianza).

De los resultados obtenidos se justifica el hecho de que es necesaria la desgasificación de las partículas antes de llevar a cabo la extracción. Así se evita que las cinéticas seguidas por el método espectrofotométrico proporcionen concentraciones más grandes de lo que era de esperar.

3.3.2. Análisis de las características de transporte en el lecho fijo.

El proceso de extracción supercrítica del bitumen puede considerarse como un proceso de desorción en el que el proceso de descomposición térmica del kerogeno equivaldría al proceso físico de desorción. A continuación el bitumen tendría los mismos problemas de transporte que existen en las columnas de adsorción – desorción.

La altura equivalente de plato teórico es ampliamente utilizada en los procesos de adsorción-desorción para medir la eficiencia de un lecho fijo. La ecuación de van Deemter [17] relaciona la altura equivalente de plato teórico (HETP) con los efectos de difusión y adsorción – desorción en el lecho.

$$HETP = A + \frac{B}{u_0} + C \cdot u_0 \quad [3-38]$$

En dónde los términos A, B y C representan respectivamente el efecto de la dispersión axial en el lecho, la difusión molecular y el efecto combinado de la transferencia de materia en la película líquido-partícula, la difusión dentro de la partícula y los efectos de adsorción-desorción. La HETP esta directamente relacionada con los efectos de ruptura de las cinéticas de adsorción-desorción (breakthrough profile).

Un alto valor de HETP significa un lecho fijo poco eficiente, una forma de incrementar la eficiencia sería disminuyendo el tamaño de partícula, lo cual se hace muy frecuentemente en cromatografía.

Para poder comparar las cinéticas de extracción se utilizará el número de platos teóricos que constituyen la cinética de extracción. Para su cálculo se hace uso del primer y segundo momento que corresponden respectivamente al tiempo medio t_{med} y a la varianza σ^2 , definidas en las ecuaciones [3-7] y [3-8].

El número de platos correspondientes, N, es:

$$N = \frac{t_{med}^2}{\sigma^2} \quad [3-39]$$

Un lecho de altura L tendrá la correspondiente altura equivalente de plato teórico, HETP:

$$HETP = \frac{L}{N} = \frac{L \cdot \sigma^2}{t_{med}^2} \quad [3-40]$$

Existen cuatro factores que afectan al incremento de la altura equivalente de plato teórico y que son aditivos.

- La dispersión axial en el lecho.

- La transferencia de materia partícula-fluido.
- La difusión interna en la partícula.
- La reacción de descomposición del kerogeno en la partícula.

Todos los experimentos se han realizado en las mismas condiciones de presión y temperatura como se indicó en los apartados anteriores. Esto permite considerar las cinéticas de reacción como idénticas en todos los casos. El hecho de que las partículas presenten un diferente contenido de materia orgánica y que este depende del tamaño de partícula permitirá agrupar los datos experimentales en función del tamaño de partícula. De este modo se facilita el análisis de los datos.

En la Figura 3.38 y 3.39 se indican los valores de los números de platos calculados como una función de la longitud del lecho y del diámetro de partícula.

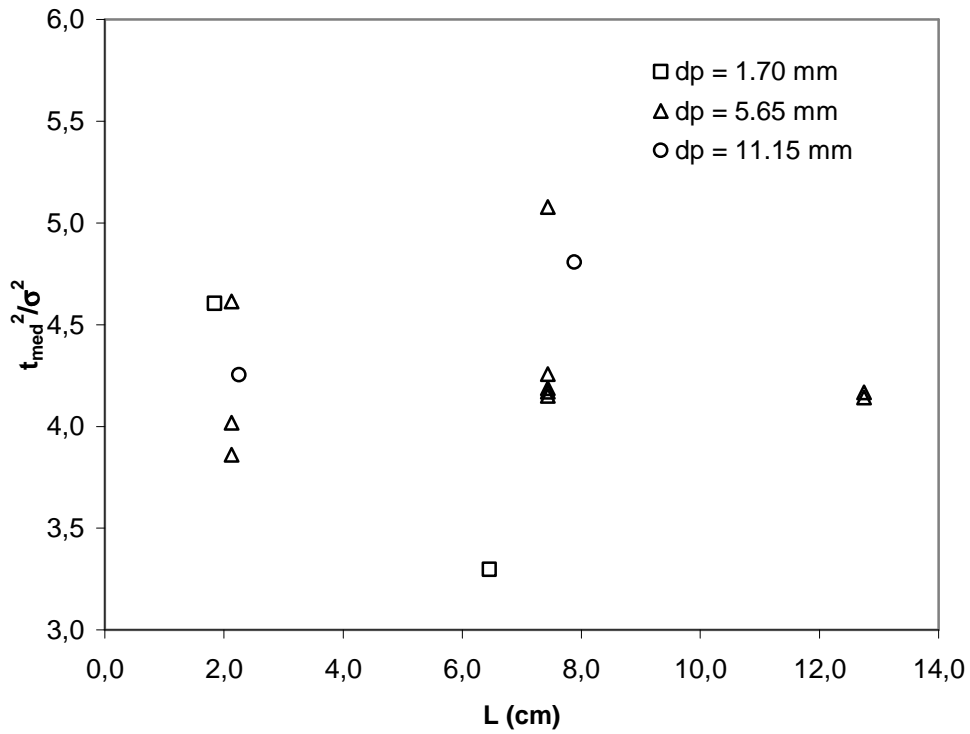


Figura 3.37. Número de equivalentes como una función de la altura del lecho.

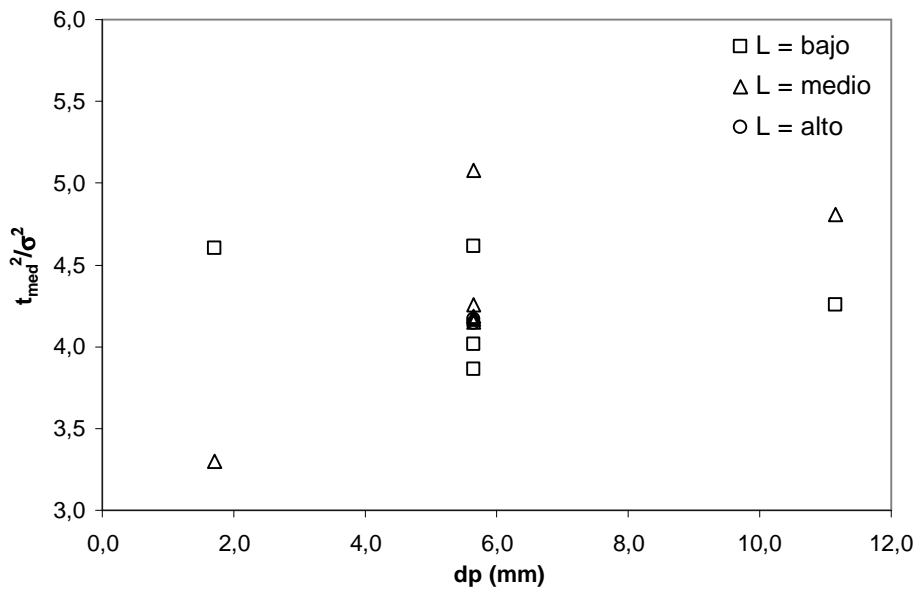


Figura 3.38. Número de equivalentes como una función del diámetro de partícula en el lecho.

Los datos de las Figuras 3.37 y 3.38 no indican la existencia de alguna dependencia en los datos ni con el diámetro de partícula ni con la altura de lecho.

En la Figura 3.39 se observa que la altura equivalente de plato teórico aumenta linealmente con la altura de lecho. Esto es debido a la proporcionalidad directa entre la HETP y la altura de lecho, ecuación [3-40].

En la Figura 3.40 se muestra el efecto del número de Reynolds sobre la HETP. En el intervalo de valores estudiados del número de Reynolds no influye en la HETP. Sólo el incremento en la altura de lecho produce un aumento en la HETP. Este comportamiento está de acuerdo con los datos suministrados por Smith [4] que indican que el número de Peclet axial no se modifica por encima de números de Reynolds superiores a 40 al aumentar la velocidad de flujo. Debe tenerse presente que la condición de flujo turbulento en un lecho fijo se alcanza a números de Reynolds próximos a 100. El número de Peclet está asociado con los fenómenos de dispersión en el lecho y viene definido como:

$$Pe = \frac{u_0 d_p}{D_a} \quad [3-41]$$

$$Re = \frac{\rho \cdot u_o \cdot d_p}{\mu} \quad [3-42]$$

En donde u_0 es la velocidad superficial (valor medio sobre la sección de flujo), d_p es el diámetro de partícula y D_a representa el coeficiente de dispersión axial en el lecho.

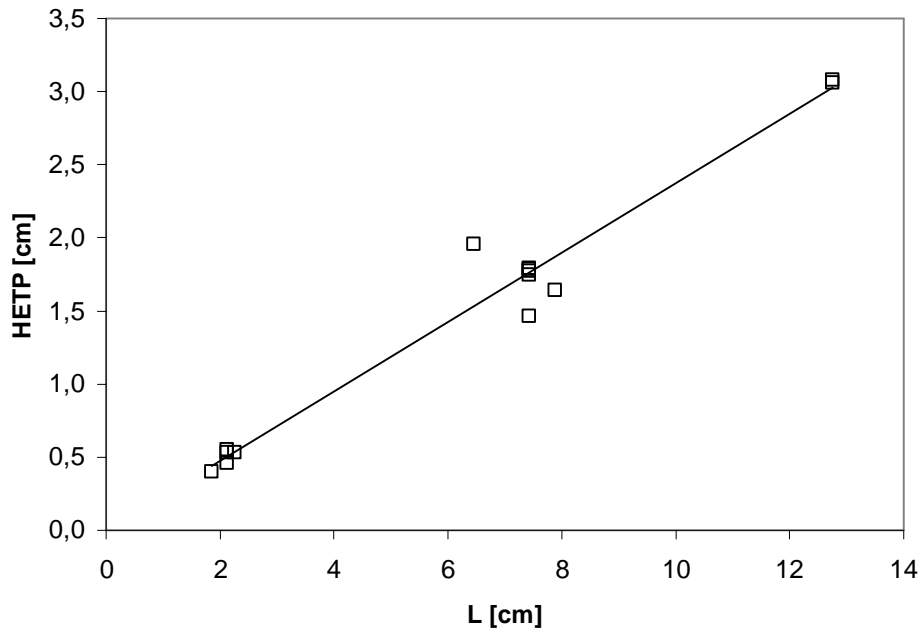


Figura 3.39. Efecto de la altura de lecho en la HETP.

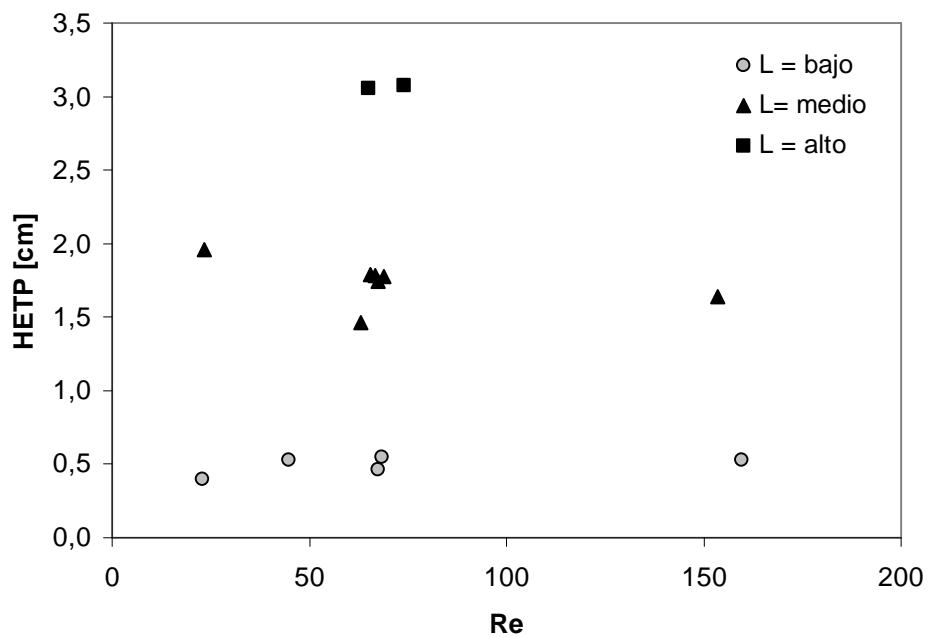


Figura 3.40. Efecto del número de Reynolds en la HETP.

En la Figura 3.42 se observa la dependencia de la HETP con la relación del diámetro de lecho al diámetro de partícula. Los resultados experimentales muestran que la relación D/d_p no influye en la HETP de los experimentos. Sin

embargo Smith [4] indica que los gradientes radiales son considerables para D/d_p inferiores a 30.

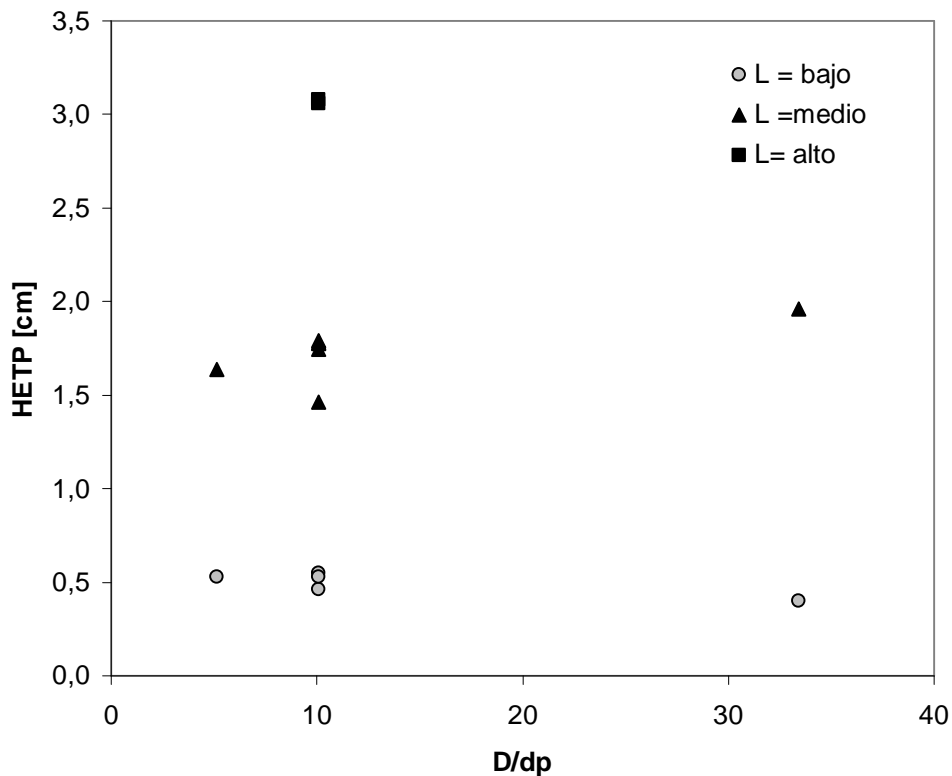


Figura 3.41. Efecto de la relación diámetro del lecho al diámetro de la partícula sobre la altura equivalente de plato teórico.

El efecto de la relación altura de lecho a diámetro de partícula influye de forma significativa sobre la HETP. Los datos de la Figura 3.42 se muestran para cada diámetro de partícula. Se observa en todos los casos, para cada diámetro, que la HETP aumenta al aumentar la altura de lecho, lo que implica que la transferencia de materia en el lecho empeora. La pendiente de las líneas se hace más grande al aumentar el diámetro de partícula. Lo que implica que la resistencia a la transferencia de materia se hace mucho más grande: un incremento en la resistencia a la transferencia interna en el material, mayores gradientes radiales y una peor distribución del flujo en el lecho.

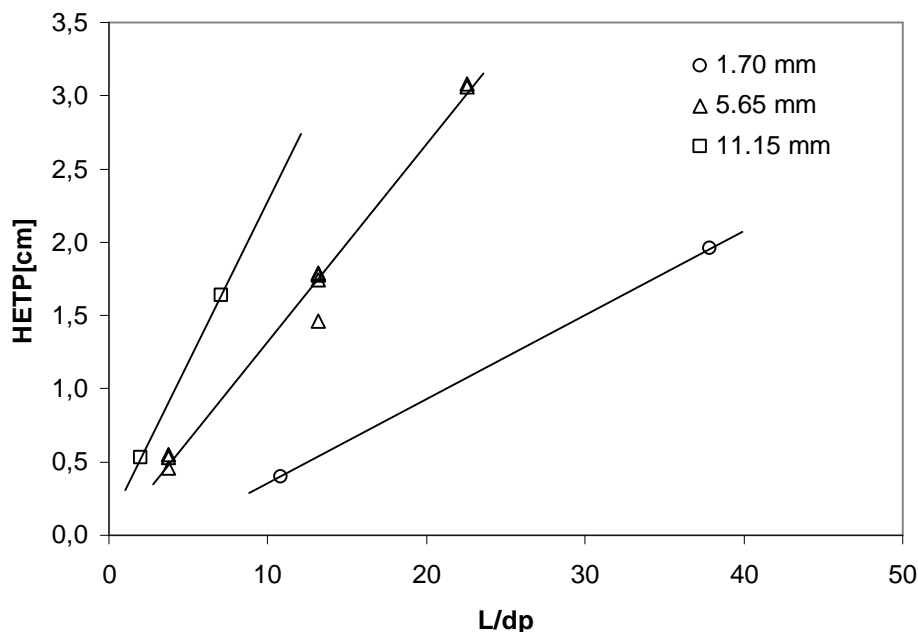


Figura 3.42. Efecto de la relación altura de lecho diámetro de partícula en la altura equivalente de plato teórico.

Los resultados obtenidos en este apartado por medio del análisis de la altura equivalente de plato teórico coinciden con los efectos predichos por el modelo empírico de las variables, ecuaciones [3-29] y [3-33]. En ellas se observó que el aumento de la longitud de lecho produce una disminución del rendimiento de la extracción o lo que es lo mismo un aumento de la cantidad de materia orgánica sin extraer en el mineral. Este fenómeno podría estar motivado por el incremento de la dispersión al incrementarse la longitud del lecho.

$$R = 49.14 - 5.74 \cdot x_{mp} + 6.43 \cdot x_{dp} - 7.28 \cdot x_{\varepsilon} + 6.01 \cdot x_{lecho}$$

$$OI_f = 0.140 + 0.014 \cdot x_{mp} + 0.006 \cdot x_{dp} - 0.003 \cdot x_{up} - 0.015 \cdot x_{lecho}$$

En cromatografía es común utilizar la altura reducida de plato teórico, que se define como:

$$h = \frac{HETP}{d_p} \quad [3-43]$$

En la Figura 3.43 se observa que la altura equivalente de lecho reducida (h) disminuye al aumentar el número de Reynolds. Los valores tienden a un valor asintótico para números de Reynolds en la zona turbulenta. Para números de Reynolds en la zona de transición laminar-turbulenta se observa un aumento de la altura de lecho reducida al aumentar la altura de lecho. En el intervalo de números de Reynolds bajos la altura reducida de plato teórico aumenta de forma potencial al disminuir el número de Reynolds.

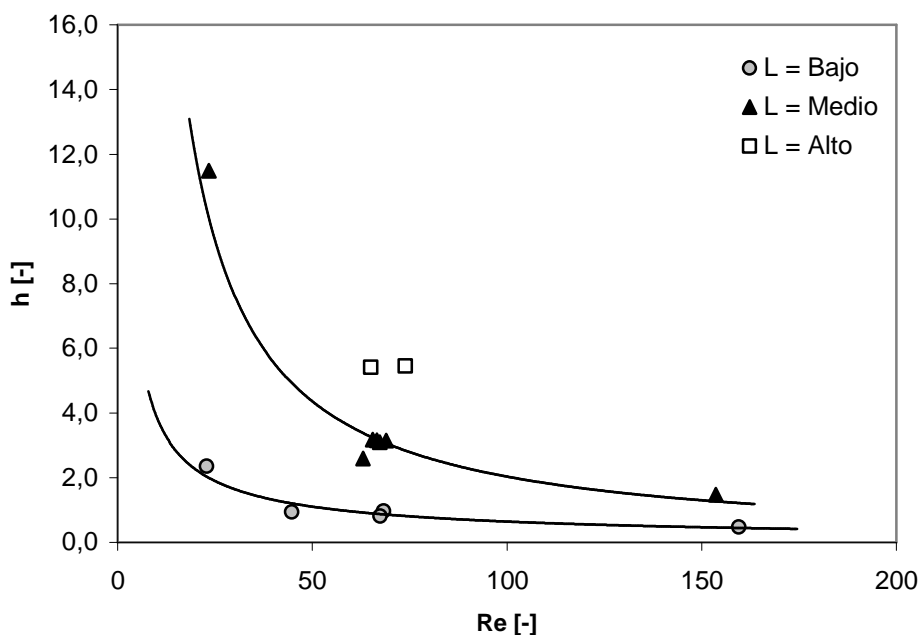


Figura 3.43. Efecto del número de Reynolds en la altura equivalente de lecho reducida.

Los valores de la altura equivalente reducida de plato teórico aumentan al aumentar la altura de lecho. Estos resultados se muestran en la Figura 3.44. Los datos muestran el mismo comportamiento que para la Figura 3.42.

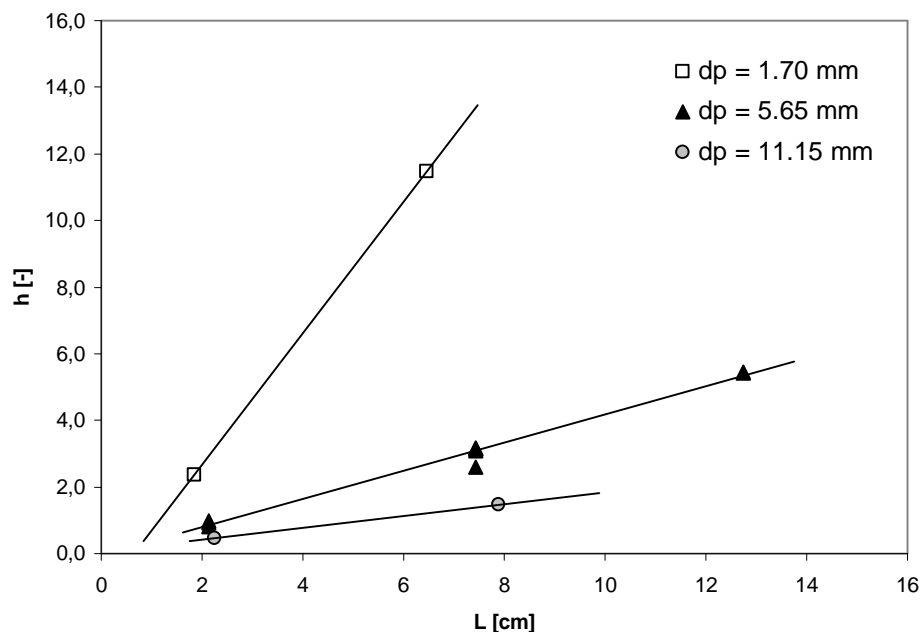


Figura 3.44. Efecto de la longitud del lecho en la altura equivalente de lecho reducida.

3.4. Conclusiones.

El efecto del tamaño de partícula, la altura de lecho y el flujo de tolueno en la extracción del bitumen no son las únicas variables que pueden explicar la variabilidad en los datos experimentales y de la cinética de extracción.

El análisis estadístico multivariable ha demostrado ser una buena herramienta para entender las interacciones entre las variables en el proceso de extracción.

El rendimiento de la extracción bajo condiciones idénticas de presión y temperatura en el lecho se ve sometido a una variabilidad que puede alcanzar hasta un 30% de diferencia en valor absoluto para el rendimiento de la extracción entre los experimentos. Esta dispersión en los datos está motivada por diferentes fenómenos. Por un lado el diferente contenido de materia orgánica presente en el mineral, el cual depende del tamaño de partícula. Y por otro lado la diferente altura de lecho, la fracción de huecos y el tiempo de

residencia en el lecho. El contenido de materia orgánica residual en el mineral, después de la extracción, depende principalmente del diámetro de partícula.

Los resultados de este estudio permiten establecer criterios para la experimentación con pizarras bituminosas. Por un lado, se pone de relieve el efecto de la heterogeneidad del mineral, la cual puede afectar de forma notable al rendimiento de la extracción. Y por otro lado, se muestra la dificultad para conseguir una operación uniforme en cuanto a temperatura y presión en el lecho fijo.

Trabajos futuros.

Los experimentos llevados a cabo en este capítulo han permitido desarrollar una mecánica de análisis que se aplicará a lechos compuestos de partículas de diferentes tamaños. Se analizará el efecto que sobre la extracción tiene el uso de partículas de tamaño grande, mayor de 20 mm de diámetro. Resulta de gran interés analizar la cinética de extracción para una partícula de gran tamaño: dado que en el interior de la misma se pueden producir reacciones de recombinación del bitumen que reduzcan la cantidad de materia orgánica extraíble.

3.5. Bibliografía.

- 3-[1] J.R. Kershaw. "Supercritical Fluids in Coal Processing". The Journal of Supercritical Fluids 1989, 2, 35 – 45.
- 3-[2] Y.T. Shah. "Reaction engineering in direct coal liquefaction". Addison-Wesley Publishing Company, Inc. 1981.
- 3-[3] C. Perego . "Experimental methods in catalytic kinetics". Catalysis Today 52, 133-145 (1999) .
- 3-[4] J.M. Smith. "Ingeniería de la Cinética Química". Compañía Editorial Continental. México 1990.

- 3-[5] A. Berna, A. Tárrega, M. Blasco and S. Subirats. "Supercritical CO₂ extraction of essential oil from orange peel; effect of the height of the bed". *Journal of Supercritical Fluids* 18 (2000) 227 – 237.
- 3-[6] M.C. Torrente, M.A. Galán. "Kinetics of the thermal decomposition of oil shale from Puertollano (Spain)". *Fuel* 80 (2001) 327-334.
- 3-[7] J. M. Nazzari "Influence of heating rate on pyrolysis of Jordan oil shale". *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 62, 225-238, (2002).
- 3-[8] P. T. Williams, N. Ahmad. "Investigation of oil-shale pyrolysis processing conditions using thermogravimetric analysis". *Applied Energy* 66 (2000) 113-133.
- 3-[9] B. I. Lee and M. G. Kesler. "A Generalized Thermodynamic Correlation Based on Three-Parameter Corresponding States". *AIChE Journal* 21, 3, 510-527 (1975).
- 3-[10] D.C. Montgomery. "Introduction to Statistical Quality Control". 3rd Edition. New York. Wiley. 1997.
- 3-[11] D. Peña. "Estadística modelos y métodos. 2. Modelos lineales y series temporales". Segunda Edición. Alianza Universitaria Textos. Madrid. 1995.
- 3-[12] D.L. Massart et al. "Handbook of Chemometrics and Qualimetrics : Part A". Elsevier 1997.
- 3-[13] R.H. Myers, D. C. Montgomery. "Response Surface Methodology". Second Edition. John Wiley & Sons , 2002.
- 3-[14] T. Lundstedt . "Experimental design and optimisation". *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* 42 , 3-40, (1998).
- 3-[15] M. Forina, S. Lanteri, M. C. Cerrato Oliveros, C. Pizarro Millan. "Selection of useful predictors in multivariate calibration". *Anal Bioanal Chem* 380 (2004) 397-418.
- 3-[16] S. Morgenthaler, M.M. Schumacher. "Robust analysis of a response surface design". *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* 47 (1999) 127-141.
- 3-[17] J. Van Deemter, F. Zuiderweg, A. Klinkenberg. "Longitudinal diffusion and resistance to mass transfer as causes of non-ideality in chromatography". *Chemical Engineering Science* 1956, 5, 271-289.

Apéndice.

Programas escritos en Mathematica para realizar los cálculos estadísticos.

Cálculo de los coeficientes de correlación

a) Coeficientes de correlación variables controlables.

```
<< Statistics`HypothesisTests`
<< Statistics`MultinormalDistribution`
<< Statistics`MultiDescriptiveStatistics`
<< Statistics`DescriptiveStatistics`
<< Graphics`Graphics`
```

etiqueta = {L, dp, eps, OII, text, R, OIF, T, P, q, tau, up, tlecho};

(* Datos de la extracción CON gas.

Los datos aparecen ordenados por columnas en el siguiente orden :
L, dp, eps, MO, T, P, q, tau, R, OI, tmed, text *)

```
(* rcon = {{300, 11.15, 0.556, 0.363, 600, 61.82, 0.139, 378.2, 77.4, 5.6,
22.9, 3.3, 74},
{300, 5.65, 0.565, 0.253, 576, 44.98, 0.139, 377.4, 79.6, 5.6, 22.5,
3.1, 74},
{300, 1.70, 0.528, 0.278, 580, 52.42, 0.132, 381.5, 78.7, 5.5, 23.1,
3.6, 59},
{50, 11.15, 0.556, 0.363, 575, 61.98, 0.29, 378.5, 79.3, 5.6, 15.6, 3.3,
12},
{50, 5.65, 0.565, 0.253, 581, 47.09, 0.134, 374.7, 79.6, 5.6, 16.4, 3.2,
12},
{50, 1.70, 0.528, 0.278, 584, 51.56, 0.130, 377.4, 79.5, 5.6, 14.9, 3.6,
10},
{175, 11.15, 0.556, 0.363, 586, 56.22, 0.159, 376.7, 80, 5.6, 20.2, 3.3,
43},
{175, 5.65, 0.565, 0.235, 576, 47.28, 0.133, 376.1, 80.0, 5.5, 21.9,
3.1, 42},
{175, 1.70, 0.528, 0.278, 577, 53.06, 0.131, 377.3, 77.8, 5.5, 20.7,
3.6, 34},
{175, 5.65, 0.565, 0.253, 581, 44.73, 0.140, 375.1, 79.8, 5.5, 21.6,
3.0, 43},
{175, 5.65, 0.565, 0.253, 578, 44.02, 0.142, 378.4, 79.8, 5.5, 19.5,
3.1, 43},
{175, 5.65, 0.565, 0.253, 580, 45.49, 0.138, 373.0, 79.2, 5.6, 20.1,
3.2, 41}};
```

(* Datos de la extracción SIN gas. Los datos aparecen ordenados por columnas en el siguiente orden :

*)

rsin = {{300, 11.15, 0.556, 0.363, 588, 63.75, 0.132, 376.6, 78.4, 5.4, 23.3, 3.4, 71},
 {300, 5.65, 0.565, 0.253, 578, 47.56, 0.133, 375.5, 81.0, 5.4, 23.8, 3.3, 69},
 {300, 1.70, 0.528, 0.278, 589, 53.45, 0.129, 379.8, 78.9, 5.5, 22.9, 3.7, 57},
 {50, 11.15, 0.556, 0.363, 586, 57.23, 0.155, 374.4, 76.8, 5.4, 14.8, 3.4, 12},
 {50, 5.65, 0.565, 0.253, 585, 45.30, 0.138, 373.1, 77.0, 5.5, 18.6, 3.2, 12},
 {50, 1.70, 0.528, 0.278, 573, 53.33, 0.130, 378.6, 78.5, 5.6, 14.3, 3.5, 10},
 {175, 11.15, 0.556, 0.363, 581, 63.74, 0.132, 377.9, 80.4, 5.6, 20.1, 3.3, 43},
 {175, 5.65, 0.565, 0.235, 600, 44.20, 0.141, 374.6, 80.3, 5.5, 20.1, 3.1, 42},
 {175, 1.70, 0.528, 0.278, 584, 52.52, 0.132, 379.1, 79.3, 5.5, 19.8, 3.6, 34},
 {175, 5.65, 0.565, 0.253, 575, 48.83, 0.130, 374.0, 80.7, 5.4, 21.3, 3.1, 42},
 {175, 5.65, 0.565, 0.253, 601, 46.27, 0.136, 375.7, 80.1, 5.5, 22.1, 3.3, 40},
 {175, 5.65, 0.565, 0.253, 578, 44.93, 0.139, 375.6, 78.3, 5.4, 21.7, 3.3, 40},
 {50, 5.65, 0.565, 0.253, 572, 42.83, 0.145, 376.7, 78.2, 3.7, 32.5, 2.20, 10},
 {300, 5.65, 0.565, 0.253, 560, 36.02, 0.162, 381.8, 78.3, 3.6, 36.6, 2.29, 56},
 {50, 5.65, 0.565, 0.253, 573, 41.18, 0.149, 372.0, 78.6, 5.8, 27.8, 3.26, 7},
 {300, 5.65, 0.565, 0.253, 574, 38.70, 0.155, 378.8, 82.7, 5.9, 26.5, 3.19, 40},
 {175, 5.65, 0.565, 0.253, 573, 41.76, 0.147, 384.3, 78.7, 4.9, 30.7, 3.16, 24}};*)

(* Los análisis previos indican que no existe un efecto significativo \ del tratamiento con gas o sin gas de las partículas, por tanto, se va a considerar un analisis global de los datos*)

rtodos = {{300, 11.15, 0.556, 0.363, 600, 61.82, 0.139, 378.2, 77.4, 5.6, 22.9, 3.3, 74},
 {300, 5.65, 0.565, 0.253, 576, 44.98, 0.139, 377.4, 79.6, 5.6, 22.5, 3.1, 74},
 {300, 1.70, 0.528, 0.278, 580, 52.42, 0.132, 381.5, 78.7, 5.5, 23.1, 3.6, 59},
 {50, 11.15, 0.556, 0.363, 575, 61.98, 0.29, 378.5, 79.3, 5.6, 15.6, 3.3, 12},
 {50, 5.65, 0.565, 0.253, 581, 47.09, 0.134, 374.7, 79.6, 5.6, 16.4, 3.2, 12},
 {50, 1.70, 0.528, 0.278, 584, 51.56, 0.130, 377.4, 79.5, 5.6, 14.9, 3.6, 10},
 {175, 11.15, 0.556, 0.363, 586, 56.22, 0.159, 376.7, 80, 5.6, 20.2, 3.3, 43},
 {175, 5.65, 0.565, 0.235, 576, 47.28, 0.133, 376.1, 80.0, 5.5, 21.9, 3.1, 42},
 {175, 1.70, 0.528, 0.278, 577, 53.06, 0.131, 377.3, 77.8, 5.5, 20.7, 3.6, 34},
 {175, 5.65, 0.565, 0.253, 581, 44.73, 0.140, 375.1, 79.8, 5.5, 21.6, 3.0, 43},
 {175, 5.65, 0.565, 0.253, 578, 44.02, 0.142, 378.4, 79.8, 5.5, 19.5, 3.1, 43},

```
{175, 5.65, 0.565, 0.253, 580, 45.49, 0.138, 373.0, 79.2, 5.6, 20.1, 3.2,
41},
{300, 11.15, 0.556, 0.363, 588, 63.75, 0.132, 376.6, 78.4, 5.4, 23.3, 3.4,
71},
{300, 5.65, 0.565, 0.253, 578, 47.56, 0.133, 375.5, 81.0, 5.4, 23.8, 3.3,
69},
{300, 1.70, 0.528, 0.278, 589, 53.45, 0.129, 379.8, 78.9, 5.5, 22.9, 3.7,
57},
{50, 11.15, 0.556, 0.363, 586, 57.23, 0.155, 374.4, 76.8, 5.4, 14.8, 3.4,
12},
{50, 5.65, 0.565, 0.253, 585, 45.30, 0.138, 373.1, 77.0, 5.5, 18.6, 3.2,
12},
{50, 1.70, 0.528, 0.278, 573, 53.33, 0.130, 378.6, 78.5, 5.6, 14.3, 3.5,
10},
{175, 11.15, 0.556, 0.363, 581, 63.74, 0.132, 377.9, 80.4, 5.6, 20.1, 3.3,
43},
{175, 5.65, 0.565, 0.235, 600, 44.20, 0.141, 374.6, 80.3, 5.5, 20.1, 3.1,
42},
{175, 1.70, 0.528, 0.278, 584, 52.52, 0.132, 379.1, 79.3, 5.5, 19.8, 3.6,
34},
{175, 5.65, 0.565, 0.253, 575, 48.83, 0.130, 374.0, 80.7, 5.4, 21.3, 3.1,
42},
{175, 5.65, 0.565, 0.253, 601, 46.27, 0.136, 375.7, 80.1, 5.5, 22.1, 3.3,
40},
{175, 5.65, 0.565, 0.253, 578, 44.93, 0.139, 375.6, 78.3, 5.4, 21.7, 3.3,
40},
{50, 5.65, 0.565, 0.253, 572, 42.83, 0.145, 376.7, 78.2, 3.7, 32.5, 2.20,
10},
{300, 5.65, 0.565, 0.253, 560, 36.02, 0.162, 381.8, 78.3, 3.6, 36.6, 2.29,
56},
{50, 5.65, 0.565, 0.253, 573, 41.18, 0.149, 372.0, 78.6, 5.8, 27.8, 3.26,
7},
{300, 5.65, 0.565, 0.253, 574, 38.70, 0.155, 378.8, 82.7, 5.9, 26.5, 3.19,
40},
{175, 5.65, 0.565, 0.253, 573, 41.76, 0.147, 384.3, 78.7, 4.9, 30.7, 3.16,
24}};
```

```
Print["Todos = ", MatrixForm[rtodos]];
```

```
(* PRUEBAS DE REGRESION ROBUSTAS PARA DETERMINARA LA EXISTENCIA DE \
CORRELACION : SPEARMAN *)
```

```
(* El valor critico para el estadistico de Sperman para n =
10 datos, (p = 0.05 , S = 0.648), (p = 0.01, S = 0.794) *)
```

```
(*matrizconspearman =
Table[{etiqueta[[i]], etiqueta[[j]],
N[SpearmanRankCorrelation[rcon[[All, i]], rcon[[All, j]]]}, {i, 1,
13}, {j, 1, 13}];
```

```
Print["SpearmanCorrelation(CON) = ", MatrixForm[matrizconspearman]];
```

```
matrizsinspearman =
Table[{etiqueta[[i]], etiqueta[[j]],
N[SpearmanRankCorrelation[rsin[[All, i]], rsin[[All, j]]]}, {i, 1,
13}, {j, 1, 13}];
```

```
Print["SpearmanCorrelation(SIN) = ", MatrixForm[matrizsinspearman]];*)
```

```

matriztodosspearman =
  Table[{etiqueta[[i]], etiqueta[[j]],
    N[SpearmanRankCorrelation[rtodos[[All, i]], rtodos[[All, j]]]}, {i,
    1, 13}, {j, 1, 13}];

Print["SpearmanCorrelation(TODOS) =", MatrixForm[matriztodosspearman]];

valorescorreladosconspearman = {};
valorescorreladosinspearman = {};
valorescorreladostodosspearman = {};

(*
(* La matriz con contiene 12 datos por columna*)
For[j = 1, j <= 13,
  For[i = 1, i <= 13,
    If[Abs[matrizconspearman[[i, j, 3]]] >= 0.587,
      AppendTo[valorescorreladosconspearman, matrizconspearman[[i, j]]];
      i = i + 1]; j = j + 1];
Print["Valores correlados(CON) Spearman con un 95%=",
MatrixForm[valorescorreladosconspearman]];

(* La matriz con contiene 17 datos por columna*)
For[j = 1, j <= 13,
  For[i = 1, i <= 13,
    If[Abs[matrizinspearman[[i, j, 3]]] >= 0.485,
      AppendTo[valorescorreladosinspearman, matrizinspearman[[i, j]]];
      i = i + 1]; j = j + 1];
Print["Valores correlados (SIN) Spearman con un 95% = ",
MatrixForm[valorescorreladosinspearman]];
*)

(* La matriz con contiene 27 datos por columna*)
For[j = 1, j <= 13,
  For[i = 1, i <= 13,
    If[Abs[matriztodosspearman[[i, j, 3]]] >= 0.398,
      AppendTo[valorescorreladosconspearman, matrizconspearman[[i, j]]];
      i = i + 1]; j = j + 1];
Print["Valores correlados(TODOS) Spearman con un 95%",
MatrixForm[valorescorreladosconspearman]];

Print["La R de Spearman puede determinar dependencias no lineales entre los \
datos "]

(* PRUEBAS DE REGRESION PARA DETERMINARA LA EXISTENCIA DE CORRELACION :
PERSON *)

(* SE DEBEN corregir los parametros que corresponden al número de iteraciones*)
\

(*matrizcon =
  Table[{etiqueta[[i]], etiqueta[[j]],
    N[Correlation[rcon[[All, i]], rcon[[All, j]]],
    Abs[N[Correlation[rcon[[All, i]], rcon[[All, j]]]]*
      Sqrt[(12 - 2)/(1 -
        N[Correlation[rcon[[All, i]], rcon[[All, j]]]^2)] >
      Quantile[StudentTDistribution[12 - 2], .975],}, {i, 1, 13}, {j, 1,

```

```

13}); Print["Matrizcon=", MatrixForm[matrizcon]];

matrizsin =
Table[{etiqueta[[i]], etiqueta[[j]],
  N[Correlation[rsin[[All, i]], rsin[[All, j]]],
  Abs[N[Correlation[rsin[[All, i]], rsin[[All, j]]]]*
  Sqrt[(17 - 2)/(1 -
    N[Correlation[rsin[[All, i]], rsin[[All, j]]]^2)] >
  Quantile[StudentTDistribution[17 - 2], .975], {i, 1, 13}, {j, 1,
13}]; Print["Matrizsin=", MatrixForm[matrizsin]];*)

matriztodos =
Table[{etiqueta[[i]], etiqueta[[j]],
  N[Correlation[rtdos[[All, i]], rtdos[[All, j]]],
  Abs[N[Correlation[rtdos[[All, i]], rtdos[[All, j]]]]*
  Sqrt[(27 - 2)/(1 -
    N[Correlation[rtdos[[All, i]], rtdos[[All, j]]]^2)] >
  Quantile[StudentTDistribution[27 - 2], .975], {i, 1, 13}, {j, 1,
13}]; Print["Matriztodos=", MatrixForm[matriztodos]];

(* Si escribimos 0.975 representa el 95% de confianza,
0.995 representa el 99%*)

valorescorreladoscon = {};
coeficientecon = {};

valorescorreladossin = {};
coeficientesin = {};

valorescorreladostodos = {};
coeficientetodos = {};

(* For[j = 1, j <= 13,
  For[i = 1, i <= 13,
    If[matrizcon[[i, j, 4]] == True,
      AppendTo[valorescorreladoscon, matrizcon[[i, j]]];
      AppendTo[coeficientecon, {i, j}]; i = i + 1; j = j + 1];

  For[j = 1, j <= 13,
    For[i = 1, i <= 13,
      If[matrizsin[[i, j, 4]] == True,
        AppendTo[valorescorreladossin, matrizsin[[i, j]]];
        AppendTo[coeficientesin, {i, j}]; i = i + 1; j = j + 1]; *)

  For[j = 1, j <= 13,
    For[i = 1, i <= 13,
      If[matriztodos[[i, j, 4]] == True,
        AppendTo[valorescorreladostodos, matriztodos[[i, j]]];
        AppendTo[coeficientetodos, {i, j}]; i = i + 1; j = j + 1];

  For[j = 1, j <= 13,
    For[i = 1, i <= 13,
      If[matriztodos[[i, j, 4]] == True,
        AppendTo[valorescorreladostodos, matriztodos[[i, j]]];
        AppendTo[coeficientetodos, {i, j}]; i = i + 1; j = j + 1];

(* Print["Correlaciones significativas (CON gas) al 95 % ",
  MatrixForm[valorescorreladoscon]];

```

```

Print["Coeficientes con = ", coeficientecon];

Print["Correlaciones significativas (SIN gas) al 95 % ",MatrixForm[
valorescorreladossin]];
Print["Coeficientes sin = ", coeficientesin];
*)

Print["Correlaciones significativas (Todos) al 95 % ",MatrixForm[
valorescorreladostodos]];
Print["Coeficientes Todos = ", coeficientetodos];

(* Intervalos de confianza *)

(* intervaloscon = Table[xs = matrizcon[[i, j, 3]];
lsz = 0.5*Log[(1 + xs)/(1 - xs)] + 1.96*(1/(12 - 3))^0.5;
liz = 0.5*Log[(1 + xs)/(1 - xs)] - 1.96*(1/(12 - 3))^0.5;
upper = NSolve[0.5*Log[(1 + yu)/(1 - yu)] - lsz == 0, yu];
lower = NSolve[0.5*Log[(1 + yl)/(1 - yl)] - liz == 0, yl];
{etiqueta[[i]], etiqueta[[j]], lower[[1, 1, 2]], xs,
upper[[1, 1, 2]]}, {i, 1, 13}, {j, 1, 13}];

congas =
Table[intervaloscon[[coeficientecon[[i, 1]], coeficientecon[[i, 2]]]], {i,
1, Length[intervaloscon]};

Print["Intervalo de confianza ( Con gas) =", MatrixForm[congas]];

intervalossin = Table[xs = matrizsin[[i, j, 3]];
lsz = 0.5*Log[(1 + xs)/(1 - xs)] + 1.96*(1/(17 - 3))^0.5;
liz = 0.5*Log[(1 + xs)/(1 - xs)] - 1.96*(1/(17 - 3))^0.5;
upper = NSolve[0.5*Log[(1 + yu)/(1 - yu)] - lsz == 0, yu];
lower = NSolve[0.5*Log[(1 + yl)/(1 - yl)] - liz == 0, yl];
{etiqueta[[i]], etiqueta[[j]], lower[[1, 1, 2]], xs,
upper[[1, 1, 2]]}, {i, 1, 13}, {j, 1, 13}];

singas =
Table[intervalossin[[coeficientesin[[i, 1]], coeficientesin[[i, 2]]]], {i,
1, Length[intervalossin]};

Print["Intervalo de confianza (Sin) =", MatrixForm[singas]];
*)

intervalostodos = Table[xs = matriztodos[[i, j, 3]];
lsz = 0.5*Log[(1 + xs)/(1 - xs)] + 1.96*(1/(29 - 3))^0.5;
liz = 0.5*Log[(1 + xs)/(1 - xs)] - 1.96*(1/(29 - 3))^0.5;
upper = NSolve[0.5*Log[(1 + yu)/(1 - yu)] - lsz == 0, yu];
lower = NSolve[0.5*Log[(1 + yl)/(1 - yl)] - liz == 0, yl];
{etiqueta[[i]], etiqueta[[j]], lower[[1, 1, 2]], xs,
upper[[1, 1, 2]]}, {i, 1, 13}, {j, 1, 13}];

todos = Table[
intervalostodos[[coeficientetodos[[i, 1]], coeficientetodos[[i, 2]]]], {i,
1, Length[intervalostodos]};

Print["Intervalo de confianza (Sin gas) =", MatrixForm[todos]];

```

b) Coeficientes de correlación: dinámica de extracción.


```
<< Statistics`HypothesisTests`
<< Statistics`MultinormalDistribution`
<< Statistics`MultiDescriptiveStatistics`
<< Statistics`DescriptiveStatistics`
<< Graphics`Graphics`
```

```
etiqueta = {L, dp, eps, Oll, text, T, P, q, tau, up, tlecho, tmed, sig, A,K};
```

(* Datos de la extracción CON gas.

Los datos aparecen ordenados por columnas en el siguiente orden :
L, dp, eps, MO, T, P, q, tau, R, OI, tmed, text *)

```
rcon = {
{300, 5.65, 0.565, 0.253, 576, 377.4, 79.6, 5.6, 22.5, 3.1, 74, 192,
12312, 0.973, 0.974},
{50, 11.15, 0.556, 0.363, 575, 378.5, 79.3, 5.6, 15.6, 3.3, 12, 215, 9862,
0.732, 0.275},
{50, 5.65, 0.565, 0.253, 581, 374.7, 79.6, 5.6, 16.4, 3.2, 12, 222, 13168,
1.073, 0.798},
{50, 1.70, 0.528, 0.278, 584, 377.4, 79.5, 5.6, 14.9, 3.6, 10, 208, 15361,
1.016, 0.575},
{175, 11.15, 0.556, 0.363, 586, 376.7, 80, 5.6, 20.2, 3.3, 43, 190, 13349,
0.862, 0.599},
{175, 5.65, 0.565, 0.235, 576, 376.1, 80.0, 5.5, 21.9, 3.1, 42, 186,
12368, 1.052, 1.142},
{175, 1.70, 0.528, 0.278, 577, 377.3, 77.8, 5.5, 20.7, 3.6, 34, 178,
14231, 1.172, 1.009},
{175, 5.65, 0.565, 0.253, 581, 375.1, 79.8, 5.5, 21.6, 3.0, 43, 194,
13363, 1.144, 1.063},
{175, 5.65, 0.565, 0.253, 578, 378.4, 79.8, 5.5, 19.5, 3.1, 43, 196,
12825, 1.225, 1.176},
{175, 5.65, 0.565, 0.253, 580, 373.0, 79.2, 5.6, 20.1, 3.2, 41, 200,
12171, 1.385, 1.613}};
```

(* Datos de la extracción SIN gas.

Los datos aparecen ordenados por columnas en el siguiente orden :

*)

```
rcon = {
{300, 5.65, 0.565, 0.253, 578, 375.5, 81.0, 5.4, 23.8, 3.3, 69, 224,
12022, 1.034, 0.635},
{50, 11.15, 0.556, 0.363, 586, 374.4, 76.8, 5.4, 14.8, 3.4, 12, 243,
13681, 0.842, 0.311},
{50, 5.65, 0.565, 0.253, 585, 373.1, 77.0, 5.5, 18.6, 3.2, 12, 234, 14192,
0.922, 0.285},
{50, 1.70, 0.528, 0.278, 573, 378.6, 78.5, 5.6, 14.3, 3.5, 10, 160, 5536,
1.300, 1.284},
{175, 11.15, 0.556, 0.363, 581, 377.9, 80.4, 5.6, 20.1, 3.3, 43, 247,
12672, 0.743, 0.002},
{175, 5.65, 0.565, 0.235, 600, 374.6, 80.3, 5.5, 20.1, 3.1, 42, 228,
12508, 1.133, 0.927},
{175, 1.70, 0.528, 0.278, 584, 379.1, 79.3, 5.5, 19.8, 3.6, 34, 206,
12927, 1.111, 0.831},
{175, 5.65, 0.565, 0.253, 575, 374.0, 80.7, 5.4, 21.3, 3.1, 42, 210,
10526, 1.322, 1.544},
```

{175, 5.65, 0.565, 0.253, 601, 375.7, 80.1, 5.5, 22.1, 3.3, 40, 231, 12539, 1.092, 0.815},
 {175, 5.65, 0.565, 0.253, 578, 375.6, 78.3, 5.4, 21.7, 3.3, 40, 217, 11287, 1.163, 1.053},
 {50, 5.65, 0.565, 0.253, 572, 376.7, 78.2, 3.7, 32.5, 2.20, 10, 232, 11666, 1.041, 0.559},
 {50, 5.65, 0.565, 0.253, 573, 372.0, 78.6, 5.8, 27.8, 3.26, 7, 227, 12825, 1.085, 0.592},
 {300, 5.65, 0.565, 0.253, 574, 378.8, 82.7, 5.9, 26.5, 3.19, 40, 213, 10953, 1.161, 1.076},
 {175, 5.65, 0.565, 0.253, 573, 384.3, 78.7, 4.9, 30.7, 3.16, 24, 189, 7033, 1.175, 1.153}};

rtodos = {{300, 5.65, 0.565, 0.253, 576, 192, 12312, 0.973, 0.974, 377.4, 79.6, 5.6, 22.5, 3.1, 74},
 {50, 11.15, 0.556, 0.363, 575, 215, 9862, 0.732, 0.275, 378.5, 79.3, 5.6, 15.6, 3.3, 12},
 {50, 5.65, 0.565, 0.253, 581, 222, 13168, 1.073, 0.798, 374.7, 79.6, 5.6, 16.4, 3.2, 12},
 {50, 1.70, 0.528, 0.278, 584, 208, 15361, 1.016, 0.575, 377.4, 79.5, 5.6, 14.9, 3.6, 10},
 {175, 11.15, 0.556, 0.363, 586, 190, 13349, 0.862, 0.599, 376.7, 80, 5.6, 20.2, 3.3, 43},
 {175, 5.65, 0.565, 0.235, 576, 186, 12368, 1.052, 1.142, 376.1, 80.0, 5.5, 21.9, 3.1, 42},
 {175, 1.70, 0.528, 0.278, 577, 178, 14231, 1.172, 1.009, 377.3, 77.8, 5.5, 20.7, 3.6, 34},
 {175, 5.65, 0.565, 0.253, 581, 194, 13363, 1.144, 1.063, 375.1, 79.8, 5.5, 21.6, 3.0, 43},
 {175, 5.65, 0.565, 0.253, 578, 196, 12825, 1.225, 1.176, 378.4, 79.8, 5.5, 19.5, 3.1, 43},
 {175, 5.65, 0.565, 0.253, 580, 200, 12171, 1.385, 1.613, 373.0, 79.2, 5.6, 20.1, 3.2, 41},
 {300, 5.65, 0.565, 0.253, 578, 224, 12022, 1.034, 0.635, 375.5, 81.0, 5.4, 23.8, 3.3, 69},
 {50, 11.15, 0.556, 0.363, 586, 243, 13681, 0.842, 0.311, 374.4, 76.8, 5.4, 14.8, 3.4, 12},
 {50, 5.65, 0.565, 0.253, 585, 234, 14192, 0.922, 0.285, 373.1, 77.0, 5.5, 18.6, 3.2, 12},
 {50, 1.70, 0.528, 0.278, 573, 160, 5536, 1.300, 1.284, 378.6, 78.5, 5.6, 14.3, 3.5, 10},
 {175, 11.15, 0.556, 0.363, 581, 247, 12672, 0.743, 0.002, 377.9, 80.4, 5.6, 20.1, 3.3, 43},
 {175, 5.65, 0.565, 0.235, 600, 228, 12508, 1.133, 0.927, 374.6, 80.3, 5.5, 20.1, 3.1, 42},
 {175, 1.70, 0.528, 0.278, 584, 206, 12927, 1.111, 0.831, 379.1, 79.3, 5.5, 19.8, 3.6, 34},
 {175, 5.65, 0.565, 0.253, 575, 210, 10526, 1.322, 1.544, 374.0, 80.7, 5.4, 21.3, 3.1, 42},
 {175, 5.65, 0.565, 0.253, 601, 231, 12539, 1.092, 0.815, 375.7, 80.1, 5.5, 22.1, 3.3, 40},
 {175, 5.65, 0.565, 0.253, 578, 217, 11287, 1.163, 1.053, 375.6, 78.3, 5.4, 21.7, 3.3, 40},
 {50, 5.65, 0.565, 0.253, 572, 232, 11666, 1.041, 0.559, 376.7, 78.2, 3.7, 32.5, 2.20, 10},
 {50, 5.65, 0.565, 0.253, 573, 227, 12825, 1.085, 0.592, 372.0, 78.6, 5.8, 27.8, 3.26, 7},

```

{300, 5.65, 0.565, 0.253, 574, 213, 10953, 1.161, 1.076, 378.8, 82.7, 5.9,
 26.5, 3.19, 40},
{175, 5.65, 0.565, 0.253, 573, 189, 7033, 1.175, 1.153, 384.3, 78.7, 4.9,
 30.7, 3.16, 24}};

Print["Con gas = ", MatrixForm[rcon]];
Print["Sin gas = ", MatrixForm[rsin]];
Print["Todos = ", MatrixForm[rtodos]];

(* Dimensiones de las matrices :

rcon : filas = 10
      columnas = 15
rsin : filas = 14
      columnas = 15
rtodos : filas = 23
        columnas = 15 *)

(* PRUEBAS DE REGRESION ROBUSTAS PARA DETERMINARA LA EXISTENCIA DE \
CORRELACION : SPEARMAN, KENDAL *)

(* El valor critico para el estadistico de Sperman para n =
 10 datos, (p = 0.05 , S = 0.648), (p = 0.01, S = 0.794) *)

matrizconspearman =
Table[{etiqueta[[i]], etiqueta[[j]],
  N[SpearmanRankCorrelation[rcon[[All, i]], rcon[[All, j]]]}, {i, 1,
  15}, {j, 1, 15}];

Print["SpearmanCorrelation(CON) = ", MatrixForm[matrizconspearman]];

matrizsinspearman =
Table[{etiqueta[[i]], etiqueta[[j]],
  N[SpearmanRankCorrelation[rsin[[All, i]], rsin[[All, j]]]}, {i, 1,
  15}, {j, 1, 15}];

Print["SpearmanCorrelation(SIN) = ", MatrixForm[matrizsinspearman]];

(*matriztodosspearman =
Table[{etiqueta[[i]], etiqueta[[j]],
  N[SpearmanRankCorrelation[rtodos[[All, i]], rtodos[[All, j]]]}, {i,
  1, 15}, {j, 1, 15}];

Print["SpearmanCorrelation(TODOS) = ", MatrixForm[matriztodosspearman]];*)

valorescorreladosconspearman = {};
valorescorreladossinspearman = {};
valorescorreladostodosspearman = {};

For[j = 1, j <= 15,
  For[i = 1, i <= 15,
    If[Abs[matrizconspearman[[i, j, 3]]] >= 0.648,
      AppendTo[valorescorreladosconspearman, matrizconspearman[[i, j]]];
    i = i + 1]; j = j + 1];

For[j = 1, j <= 15,

```

```

For[i = 1, i <= 15,
  If[Abs[matrizconspearman[[i, j, 3]]] >= 0.648,
    AppendTo[valorescorreladosconspearman, matrizconspearman[[i, j]]];
    i = i + 1; j = j + 1];

Print["Valores correlados (CON) Spearman con un 95% = ",
  MatrixForm[valorescorreladosconspearman]];

For[j = 1, j <= 15,
  For[i = 1, i <= 15,
    If[Abs[matrizsinspearman[[i, j, 3]]] >= 0.538,
      AppendTo[valorescorreladossinspearman, matrizsinspearman[[i, j]]];
      i = i + 1; j = j + 1];

Print["Valores correlados (TODOS) Spearman con un 95%),
  MatrixForm[valorescorreladossinspearman]];

(*For[j = 1, j <= 15,
  For[i = 1, i <= 15,
    If[Abs[matriztodosspearman[[i, j, 3]]] >= 0.398,
      AppendTo[valorescorreladosconspearman, matrizconspearman[[i, j]]];
      i = i + 1; j = j + 1];
  Print["Valores correlados (TODOS) Spearman con un 95% = ",
    MatrixForm[valorescorreladosconspearman]];*)

(* PRUEBAS DE REGRESION PARA DETERMINARA LA EXISTENCIA DE
CORRELACION :
  PERSON *)

(* SE DEBEN corregir los parametros que corresponden al número de iteraciones*)
\

matrizcon =
Table[{etiqueta[[i]], etiqueta[[j]],
  N[Correlation[rcon[[All, i]], rcon[[All, j]]],
  Abs[N[Correlation[rcon[[All, i]], rcon[[All, j]]]]*
  Sqrt[(10 - 2)/(1 -
    N[Correlation[rcon[[All, i]], rcon[[All, j]]]^2)] >
  Quantile[StudentTDistribution[10 - 2], .995], {i, 1, 15}, {j, 1,
  15}]; Print["Matrizcon=", MatrixForm[matrizcon]];

matrizsin =
Table[{etiqueta[[i]], etiqueta[[j]],
  N[Correlation[rsin[[All, i]], rsin[[All, j]]],
  Abs[N[Correlation[rsin[[All, i]], rsin[[All, j]]]]*
  Sqrt[(14 - 2)/(1 -
    N[Correlation[rsin[[All, i]], rsin[[All, j]]]^2)] >
  Quantile[StudentTDistribution[14 - 2], .995], {i, 1, 15}, {j, 1,
  15}]; Print["Matrizsin=", MatrixForm[matrizsin]];

(*
matriztodos =
Table[{etiqueta[[i]], etiqueta[[j]],
  N[Correlation[rtodos[[All, i]], rtodos[[All, j]]],
  Abs[N[Correlation[rtodos[[All, i]], rtodos[[All, j]]]]*
  Sqrt[(24 - 2)/(1 -
    N[Correlation[rtodos[[All, i]], rtodos[[All, j]]]^2)] >
  Quantile[StudentTDistribution[24 - 2], .975], {i, 1, 15}, {j, 1,

```

```

15}); Print["Matriztodos=", MatrixForm[matriztodos];*)

valorescorreladoscon = {};
coeficientecon = {};

valorescorreladossin = {};
coeficientesin = {};

(* valorescorreladostodos = {};
coeficientetodos = {}; *)

(*
For[j = 1, j <= 15,
  For[i = 1, i <= 15,
    If[matrizcon[[i, j, 4]] == True,
      AppendTo[valorescorreladoscon, matrizcon[[i, j]]];
      AppendTo[coeficientecon, {i, j}]; i = i + 1]; j = j + 1];

For[j = 1, j <= 15,
  For[i = 1, i <= 15,
    If[matrizsin[[i, j, 4]] == True,
      AppendTo[valorescorreladossin, matrizsin[[i, j]]];
      AppendTo[coeficientesin, {i, j}]; i = i + 1]; j = j + 1];

For[j = 1, j <= 15,
  For[i = 1, i <= 15,
    If[matriztodos[[i, j, 4]] == True,
      AppendTo[valorescorreladostodos, matriztodos[[i, j]]];
      AppendTo[coeficientetodos, {i, j}]; i = i + 1]; j = j + 1];

Print["Correlaciones significativas (CON gas) al 95 % ",
  MatrixForm[valorescorreladoscon]];
Print["Coeficientes con = ", coeficientecon];

Print["Correlaciones significativas (SIN gas) al 95 % ",MatrixForm[
  valorescorreladossin]];
Print["Coeficientes sin = ", coeficientesin];

Print["Correlaciones significativas (Todos) al 95",MatrixForm[
  valorescorreladostodos]];
Print["Coeficientes Todos = ", coeficientetodos];
*)

(* Intervalos de confianza *)

(* intervaloscon = Table[xs = matrizcon[[i, j, 3]];
  lsz = 0.5*Log[(1 + xs)/(1 - xs)] + 1.96*(1/(10 - 3))^.5;
  liz = 0.5*Log[(1 + xs)/(1 - xs)] - 1.96*(1/(10 - 3))^.5;
  upper = NSolve[0.5*Log[(1 + yu)/(1 - yu)] - lsz == 0, yu];
  lower = NSolve[0.5*Log[(1 + yl)/(1 - yl)] - liz == 0, yl];
  {etiqueta[[i]], etiqueta[[j]], lower[[1, 1, 2]], xs,
  upper[[1, 1, 2]]}, {i, 1, 15}, {j, 1, 15}];

congas =
  Table[intervaloscon[[coeficientecon[[i, 1]], coeficientecon[[i, 2]]]], {i,
  1, Length[intervaloscon]};

Print["Intervalo de confianza ( Con gas) =", MatrixForm[congas]];

```

```

intervalossin = Table[xs = matrizsin[[i, j, 3]];
  lsz = 0.5*Log[(1 + xs)/(1 - xs)] + 1.96*(1/(14 - 3))^.5;
  liz = 0.5*Log[(1 + xs)/(1 - xs)] - 1.96*(1/(14 - 3))^.5;
  upper = NSolve[0.5*Log[(1 + yu)/(1 - yu)] - lsz == 0, yu];
  lower = NSolve[0.5*Log[(1 + yl)/(1 - yl)] - liz == 0, yl];
  {etiqueta[[i]], etiqueta[[j]], lower[[1, 1, 2]], xs,
  upper[[1, 1, 2]]}, {i, 1, 15}, {j, 1, 15}];

singas =
  Table[intervalossin[[coeficientesin[[i, 1]], coeficientesin[[i, 2]]]], {i,
  1, Length[intervalossin]};

Print["Intervalo de confianza (Sin) =", MatrixForm[singas]];

intervalossin = Table[xs = matriztodos[[i, j, 3]];
  lsz = 0.5*Log[(1 + xs)/(1 - xs)] + 1.96*(1/(24 - 3))^.5;
  liz = 0.5*Log[(1 + xs)/(1 - xs)] - 1.96*(1/(24 - 3))^.5;
  upper = NSolve[0.5*Log[(1 + yu)/(1 - yu)] - lsz == 0, yu];
  lower = NSolve[0.5*Log[(1 + yl)/(1 - yl)] - liz == 0, yl];
  {etiqueta[[i]], etiqueta[[j]], lower[[1, 1, 2]], xs,
  upper[[1, 1, 2]]}, {i, 1, 15}, {j, 1, 15}];

todos =
  Table[intervalossin[[coeficientetodos[[i, 1]],
  coeficientetodos[[i, 2]]]], {i, 1, Length[intervalostodos]};

Print["Intervalo de confianza (Sin gas) =", MatrixForm[todos]]; *)

```

T² de Hotelling.

```

<< Statistics`HypothesisTests`
<< Statistics`DescriptiveStatistics`
<< Statistics`ContinuousDistributions`
<< Graphics`Graphics`

```

(* Datos de la extracción gas.

Los datos aparecen ordenados por columnas en el siguiente orden :
L, dp, eps, T, P, q, tau, R, Ol, tmed.

*)

```

rsin = {{1, 1, 0.556, 26.64, 378.23, 77.4, 5.6, 22.93, 61.82, 0.139, 222,
588},
{1, 0, 0.565, 20.20, 377.35, 79.63, 5.6, 22.46, 44.98, 0.139, 224,
578},
{1, -1, 0.528, 21.76, 381.51, 78.66, 5.5, 23.07, 52.42, 0.132, 220,
589},
{-1, 1, 0.556, 26.64, 378.49, 79.29, 5.59, 15.58, 61.98, 0.138, 243,
586},
{-1, 0, 0.565, 20.20, 374.67, 79.59, 5.63, 16.42, 47.09, 0.134, 119,
585},
{-1, -1, 0.528, 21.76, 377.37, 79.5, 5.56, 14.86, 50.50, 0.130, 160,
573},
{0, 1, 0.556, 26.64, 376.67, 79.98, 5.63, 20.22, 56.22, 0.159, 247,
581},
{0, 0, 0.565, 20.20, 376.12, 80.36, 5.46, 21.89, 47.28, 0.133, 228,

```

```

600},
{0, -1, 0.528, 21.76, 377.3, 77.8, 5.52, 20.65, 53.06, 0.131, 206,
584},
{0, 0, 0.565, 20.20, 375.1, 79.82, 5.45, 21.59, 44.73, 0.140, 210,
575},
{0, 0, 0.565, 20.20, 378.43, 79.76, 5.48, 19.49, 44.02, 0.138, 231,
601},
{0, 0, 0.565, 20.20, 373, 79.24, 5.76, 20.10, 45.49, 0.142, 217, 578}};

```

```

Print["Con gas = ", MatrixForm[rcon]];
Print["Sin gas = ", MatrixForm[rsin]];

```

(* Queremos realizar un contraste bilateral :

```

H0 : mu1 = mu2
H1 : mu1 no es igual a mu2

```

bajo la hipótesis nula el estadístico T2 es una T2 - Hotelling *)

```

tpqsincon =
Table[{rsin[[i, 5]] - rcon[[i, 5]], rsin[[i, 6]] - rcon[[i, 6]],
rsin[[i, 7]] - rcon[[i, 7]]}, {i, 1, 12}];

Print[MatrixForm[tpqsincon]];

etiqueta = {L, dp, eps, MO, T, P, q, tau, R, Ol, tmed, text};

covariancedif = (1/(12 - 1))*Transpose[tpqsincon].tpqsincon;

Print[MatrixForm[covariancedif]];

mediastpq = {Mean[tpqsincon[[All, 1]]], Mean[tpqsincon[[All, 2]]],
Mean[tpqsincon[[All, 3]]]};

Print[mediastpq];

t2 = (mediastpq).Inverse[covariancedif].(mediastpq); Print[" T2 = ", t2];

dtb = HotellingTSquareDistribution[4, 12];
FRatioPValue[t2*(12 - 3)/(3*(12 - 1)), 3, 12 - 1, TwoSided -> True]

```

Selección del mejor modelo que describe el rendimiento y el contenido de materia orgánica al final de la extracción: reducción de variables.

Se utilizó el siguiente programa para calcular los datos del modelo de rendimiento R y cantidad de materia orgánica al final del proceso de extracción Ol_f . En este programa se muestran los datos para el caso del rendimiento.

```

<< Graphics`Graphics`
<< Statistics`DescriptiveStatistics`
<< Statistics`HypothesisTests`
<< Statistics`ContinuousDistributions`

```

(*ANÁLISIS DE LA RESPUESTA EN SUPERFICIE PARA UN MODELO CUADRÁTICO

El modelo a estudiar corresponde a la siguiente ecuación :

$$y = a_0 + a_1 x_1 + a_2 x_2 + a_3 x_3 + a_4 x_4 + a_5 x_5 + a_6 x_6 + a_7 x_7 + a_8 x_8 + a_9 x_9 + a_{10} x_{10} + a_{11} x_{11}$$

x20 = matriz de los coeficientes tipificados;

y20 = matriz de respuestas;*)

(*COEFICIENTES*)

(*a0, a1, a2, a12, a11, a22*)

x20a = {{1, 300, 11.15, 0.556, 0.363, 600, 378.2, 77.4, 5.6, 22.9, 3.3, 74},
 {1, 300, 5.65, 0.565, 0.253, 576, 377.4, 79.6, 5.6, 22.5, 3.1, 74},
 {1, 300, 1.70, 0.528, 0.278, 580, 381.5, 78.7, 5.5, 23.1, 3.6, 59},
 {1, 50, 11.15, 0.556, 0.363, 575, 378.5, 79.3, 5.6, 15.6, 3.3, 12},
 {1, 50, 5.65, 0.565, 0.253, 581, 374.7, 79.6, 5.6, 16.4, 3.2, 12},
 {1, 50, 1.70, 0.528, 0.278, 584, 377.4, 79.5, 5.6, 14.9, 3.6, 10},
 {1, 175, 11.15, 0.556, 0.363, 586, 376.7, 80, 5.6, 20.2, 3.3, 43},
 {1, 175, 5.65, 0.565, 0.235, 576, 376.1, 80.0, 5.5, 21.9, 3.1, 42},
 {1, 175, 1.70, 0.528, 0.278, 577, 377.3, 77.8, 5.5, 20.7, 3.6, 34},
 {1, 175, 5.65, 0.565, 0.253, 581, 375.1, 79.8, 5.5, 21.6, 3.0, 43},
 {1, 175, 5.65, 0.565, 0.253, 578, 378.4, 79.8, 5.5, 19.5, 3.1, 43},
 {1, 175, 5.65, 0.565, 0.253, 580, 373.0, 79.2, 5.6, 20.1, 3.2, 41},
 {1, 300, 11.15, 0.556, 0.363, 588, 376.6, 78.4, 5.4, 23.3, 3.4, 71},
 {1, 300, 5.65, 0.565, 0.253, 578, 375.5, 81.0, 5.4, 23.8, 3.3, 69},
 {1, 300, 1.70, 0.528, 0.278, 589, 379.8, 78.9, 5.5, 22.9, 3.7, 57},
 {1, 50, 11.15, 0.556, 0.363, 586, 374.4, 76.8, 5.4, 14.8, 3.4, 12},
 {1, 50, 5.65, 0.565, 0.253, 585, 373.1, 77.0, 5.5, 18.6, 3.2, 12},
 {1, 50, 1.70, 0.528, 0.278, 573, 378.6, 78.5, 5.6, 14.3, 3.5, 10},
 {1, 175, 11.15, 0.556, 0.363, 581, 377.9, 80.4, 5.6, 20.1, 3.3, 43},
 {1, 175, 5.65, 0.565, 0.235, 600, 374.6, 80.3, 5.5, 20.1, 3.1, 42},
 {1, 175, 1.70, 0.528, 0.278, 584, 379.1, 79.3, 5.5, 19.8, 3.6, 34},
 {1, 175, 5.65, 0.565, 0.253, 575, 374.0, 80.7, 5.4, 21.3, 3.1, 42},
 {1, 175, 5.65, 0.565, 0.253, 601, 375.7, 80.1, 5.5, 22.1, 3.3, 40},
 {1, 175, 5.65, 0.565, 0.253, 578, 375.6, 78.3, 5.4, 21.7, 3.3, 40},
 {1, 50, 5.65, 0.565, 0.253, 572, 376.7, 78.2, 3.7, 32.5, 2.20, 10},
 {1, 300, 5.65, 0.565, 0.253, 560, 381.8, 78.3, 3.6, 36.6, 2.29, 56},
 {1, 50, 5.65, 0.565, 0.253, 573, 372.0, 78.6, 5.8, 27.8, 3.26, 7},
 {1, 300, 5.65, 0.565, 0.253, 574, 378.8, 82.7, 5.9, 26.5, 3.19, 40},
 {1, 175, 5.65, 0.565, 0.253, 573, 384.3, 78.7, 4.9, 30.7, 3.16, 24}};

(* Los datos experimentales presentan un valor anómalo para el dato número 7, por tanto este valor se ha eliminado y se han realizado los cálculos sin el \

:

*)

x20a = {{1, 300, 11.15, 0.556, 0.363, 600, 378.2, 77.4, 5.6, 22.9, 3.3, 74},
 {1, 300, 5.65, 0.565, 0.253, 576, 377.4, 79.6, 5.6, 22.5, 3.1, 74},
 {1, 300, 1.70, 0.528, 0.278, 580, 381.5, 78.7, 5.5, 23.1, 3.6, 59},
 {1, 50, 11.15, 0.556, 0.363, 575, 378.5, 79.3, 5.6, 15.6, 3.3, 12},
 {1, 50, 5.65, 0.565, 0.253, 581, 374.7, 79.6, 5.6, 16.4, 3.2, 12},

{1, 50, 1.70, 0.528, 0.278, 584, 377.4, 79.5, 5.6, 14.9, 3.6, 10},
 {1, 175, 5.65, 0.565, 0.235, 576, 376.1, 80.0, 5.5, 21.9, 3.1, 42},
 {1, 175, 1.70, 0.528, 0.278, 577, 377.3, 77.8, 5.5, 20.7, 3.6, 34},
 {1, 175, 5.65, 0.565, 0.253, 581, 375.1, 79.8, 5.5, 21.6, 3.0, 43},
 {1, 175, 5.65, 0.565, 0.253, 578, 378.4, 79.8, 5.5, 19.5, 3.1, 43},
 {1, 175, 5.65, 0.565, 0.253, 580, 373.0, 79.2, 5.6, 20.1, 3.2, 41},
 {1, 300, 11.15, 0.556, 0.363, 588, 376.6, 78.4, 5.4, 23.3, 3.4, 71},
 {1, 300, 5.65, 0.565, 0.253, 578, 375.5, 81.0, 5.4, 23.8, 3.3, 69},
 {1, 300, 1.70, 0.528, 0.278, 589, 379.8, 78.9, 5.5, 22.9, 3.7, 57},
 {1, 50, 11.15, 0.556, 0.363, 586, 374.4, 76.8, 5.4, 14.8, 3.4, 12},
 {1, 50, 5.65, 0.565, 0.253, 585, 373.1, 77.0, 5.5, 18.6, 3.2, 12},
 {1, 50, 1.70, 0.528, 0.278, 573, 378.6, 78.5, 5.6, 14.3, 3.5, 10},
 {1, 175, 11.15, 0.556, 0.363, 581, 377.9, 80.4, 5.6, 20.1, 3.3, 43},
 {1, 175, 5.65, 0.565, 0.235, 600, 374.6, 80.3, 5.5, 20.1, 3.1, 42},
 {1, 175, 1.70, 0.528, 0.278, 584, 379.1, 79.3, 5.5, 19.8, 3.6, 34},
 {1, 175, 5.65, 0.565, 0.253, 575, 374.0, 80.7, 5.4, 21.3, 3.1, 42},
 {1, 175, 5.65, 0.565, 0.253, 601, 375.7, 80.1, 5.5, 22.1, 3.3, 40},
 {1, 175, 5.65, 0.565, 0.253, 578, 375.6, 78.3, 5.4, 21.7, 3.3, 40},
 {1, 50, 5.65, 0.565, 0.253, 572, 376.7, 78.2, 3.7, 32.5, 2.20, 10},
 {1, 300, 5.65, 0.565, 0.253, 560, 381.8, 78.3, 3.6, 36.6, 2.29, 56},
 {1, 50, 5.65, 0.565, 0.253, 573, 372.0, 78.6, 5.8, 27.8, 3.26, 7},
 {1, 300, 5.65, 0.565, 0.253, 574, 378.8, 82.7, 5.9, 26.5, 3.19, 40},
 {1, 175, 5.65, 0.565, 0.253, 573, 384.3, 78.7, 4.9, 30.7, 3.16, 24}};

$x_{20a} = \{ \{1, 300, 11.15, 0.556, 0.363, 378.2, 77.4, 5.6, 22.9, 3.3, 74\},$
 {1, 300, 5.65, 0.565, 0.253, 377.4, 79.6, 5.6, 22.5, 3.1, 74},
 {1, 300, 1.70, 0.528, 0.278, 381.5, 78.7, 5.5, 23.1, 3.6, 59},
 {1, 50, 11.15, 0.556, 0.363, 378.5, 79.3, 5.6, 15.6, 3.3, 12},
 {1, 50, 5.65, 0.565, 0.253, 374.7, 79.6, 5.6, 16.4, 3.2, 12},
 {1, 50, 1.70, 0.528, 0.278, 377.4, 79.5, 5.6, 14.9, 3.6, 10},
 {1, 175, 5.65, 0.565, 0.235, 376.1, 80.0, 5.5, 21.9, 3.1, 42},
 {1, 175, 1.70, 0.528, 0.278, 377.3, 77.8, 5.5, 20.7, 3.6, 34},
 {1, 175, 5.65, 0.565, 0.253, 375.1, 79.8, 5.5, 21.6, 3.0, 43},
 {1, 175, 5.65, 0.565, 0.253, 378.4, 79.8, 5.5, 19.5, 3.1, 43},
 {1, 175, 5.65, 0.565, 0.253, 373.0, 79.2, 5.6, 20.1, 3.2, 41},
 {1, 300, 11.15, 0.556, 0.363, 376.6, 78.4, 5.4, 23.3, 3.4, 71},
 {1, 300, 5.65, 0.565, 0.253, 375.5, 81.0, 5.4, 23.8, 3.3, 69},
 {1, 300, 1.70, 0.528, 0.278, 379.8, 78.9, 5.5, 22.9, 3.7, 57},
 {1, 50, 11.15, 0.556, 0.363, 374.4, 76.8, 5.4, 14.8, 3.4, 12},
 {1, 50, 5.65, 0.565, 0.253, 373.1, 77.0, 5.5, 18.6, 3.2, 12},
 {1, 50, 1.70, 0.528, 0.278, 378.6, 78.5, 5.6, 14.3, 3.5, 10},
 {1, 175, 11.15, 0.556, 0.363, 377.9, 80.4, 5.6, 20.1, 3.3, 43},
 {1, 175, 5.65, 0.565, 0.235, 374.6, 80.3, 5.5, 20.1, 3.1, 42},
 {1, 175, 1.70, 0.528, 0.278, 379.1, 79.3, 5.5, 19.8, 3.6, 34},
 {1, 175, 5.65, 0.565, 0.253, 374.0, 80.7, 5.4, 21.3, 3.1, 42},
 {1, 175, 5.65, 0.565, 0.253, 375.7, 80.1, 5.5, 22.1, 3.3, 40},
 {1, 175, 5.65, 0.565, 0.253, 375.6, 78.3, 5.4, 21.7, 3.3, 40},
 {1, 50, 5.65, 0.565, 0.253, 376.7, 78.2, 3.7, 32.5, 2.20, 10},
 {1, 300, 5.65, 0.565, 0.253, 381.8, 78.3, 3.6, 36.6, 2.29, 56},
 {1, 50, 5.65, 0.565, 0.253, 372.0, 78.6, 5.8, 27.8, 3.26, 7},
 {1, 300, 5.65, 0.565, 0.253, 378.8, 82.7, 5.9, 26.5, 3.19, 40},
 {1, 175, 5.65, 0.565, 0.253, 384.3, 78.7, 4.9, 30.7, 3.16, 24}};

$x_{20a} = \{ \{1, 300, 11.15, 0.556, 0.363, 77.4, 5.6, 22.9, 3.3, 74\},$
 {1, 300, 5.65, 0.565, 0.253, 79.6, 5.6, 22.5, 3.1, 74},
 {1, 300, 1.70, 0.528, 0.278, 78.7, 5.5, 23.1, 3.6, 59},

{1, 50, 11.15, 0.556, 0.363, 79.3, 5.6, 15.6, 3.3, 12},
 {1, 50, 5.65, 0.565, 0.253, 79.6, 5.6, 16.4, 3.2, 12},
 {1, 50, 1.70, 0.528, 0.278, 79.5, 5.6, 14.9, 3.6, 10},
 {1, 175, 5.65, 0.565, 0.235, 80.0, 5.5, 21.9, 3.1, 42},
 {1, 175, 1.70, 0.528, 0.278, 77.8, 5.5, 20.7, 3.6, 34},
 {1, 175, 5.65, 0.565, 0.253, 79.8, 5.5, 21.6, 3.0, 43},
 {1, 175, 5.65, 0.565, 0.253, 79.8, 5.5, 19.5, 3.1, 43},
 {1, 175, 5.65, 0.565, 0.253, 79.2, 5.6, 20.1, 3.2, 41},
 {1, 300, 11.15, 0.556, 0.363, 78.4, 5.4, 23.3, 3.4, 71},
 {1, 300, 5.65, 0.565, 0.253, 81.0, 5.4, 23.8, 3.3, 69},
 {1, 300, 1.70, 0.528, 0.278, 78.9, 5.5, 22.9, 3.7, 57},
 {1, 50, 11.15, 0.556, 0.363, 76.8, 5.4, 14.8, 3.4, 12},
 {1, 50, 5.65, 0.565, 0.253, 77.0, 5.5, 18.6, 3.2, 12},
 {1, 50, 1.70, 0.528, 0.278, 78.5, 5.6, 14.3, 3.5, 10},
 {1, 175, 11.15, 0.556, 0.363, 80.4, 5.6, 20.1, 3.3, 43},
 {1, 175, 5.65, 0.565, 0.235, 80.3, 5.5, 20.1, 3.1, 42},
 {1, 175, 1.70, 0.528, 0.278, 79.3, 5.5, 19.8, 3.6, 34},
 {1, 175, 5.65, 0.565, 0.253, 80.7, 5.4, 21.3, 3.1, 42},
 {1, 175, 5.65, 0.565, 0.253, 80.1, 5.5, 22.1, 3.3, 40},
 {1, 175, 5.65, 0.565, 0.253, 78.3, 5.4, 21.7, 3.3, 40},
 {1, 50, 5.65, 0.565, 0.253, 78.2, 3.7, 32.5, 2.20, 10},
 {1, 300, 5.65, 0.565, 0.253, 78.3, 3.6, 36.6, 2.29, 56},
 {1, 50, 5.65, 0.565, 0.253, 78.6, 5.8, 27.8, 3.26, 7},
 {1, 300, 5.65, 0.565, 0.253, 82.7, 5.9, 26.5, 3.19, 40},
 {1, 175, 5.65, 0.565, 0.253, 78.7, 4.9, 30.7, 3.16, 24}};

x20a = {{1, 300, 11.15, 0.556, 0.363, 5.6, 22.9, 3.3, 74},
 {1, 300, 5.65, 0.565, 0.253, 5.6, 22.5, 3.1, 74},
 {1, 300, 1.70, 0.528, 0.278, 5.5, 23.1, 3.6, 59},
 {1, 50, 11.15, 0.556, 0.363, 5.6, 15.6, 3.3, 12},
 {1, 50, 5.65, 0.565, 0.253, 5.6, 16.4, 3.2, 12},
 {1, 50, 1.70, 0.528, 0.278, 5.6, 14.9, 3.6, 10},
 {1, 175, 5.65, 0.565, 0.235, 5.5, 21.9, 3.1, 42},
 {1, 175, 1.70, 0.528, 0.278, 5.5, 20.7, 3.6, 34},
 {1, 175, 5.65, 0.565, 0.253, 5.5, 21.6, 3.0, 43},
 {1, 175, 5.65, 0.565, 0.253, 5.5, 19.5, 3.1, 43},
 {1, 175, 5.65, 0.565, 0.253, 5.6, 20.1, 3.2, 41},
 {1, 300, 11.15, 0.556, 0.363, 5.4, 23.3, 3.4, 71},
 {1, 300, 5.65, 0.565, 0.253, 5.4, 23.8, 3.3, 69},
 {1, 300, 1.70, 0.528, 0.278, 5.5, 22.9, 3.7, 57},
 {1, 50, 11.15, 0.556, 0.363, 5.4, 14.8, 3.4, 12},
 {1, 50, 5.65, 0.565, 0.253, 5.5, 18.6, 3.2, 12},
 {1, 50, 1.70, 0.528, 0.278, 5.6, 14.3, 3.5, 10},
 {1, 175, 11.15, 0.556, 0.363, 5.6, 20.1, 3.3, 43},
 {1, 175, 5.65, 0.565, 0.235, 5.5, 20.1, 3.1, 42},
 {1, 175, 1.70, 0.528, 0.278, 5.5, 19.8, 3.6, 34},
 {1, 175, 5.65, 0.565, 0.253, 5.4, 21.3, 3.1, 42},
 {1, 175, 5.65, 0.565, 0.253, 5.5, 22.1, 3.3, 40},
 {1, 175, 5.65, 0.565, 0.253, 5.4, 21.7, 3.3, 40},
 {1, 50, 5.65, 0.565, 0.253, 3.7, 32.5, 2.20, 10},
 {1, 300, 5.65, 0.565, 0.253, 3.6, 36.6, 2.29, 56},
 {1, 50, 5.65, 0.565, 0.253, 5.8, 27.8, 3.26, 7},
 {1, 300, 5.65, 0.565, 0.253, 5.9, 26.5, 3.19, 40},
 {1, 175, 5.65, 0.565, 0.253, 4.9, 30.7, 3.16, 24}};

x20a = {{1, 300, 11.15, 0.556, 0.363, 5.6, 3.3, 74},
 {1, 300, 5.65, 0.565, 0.253, 5.6, 3.1, 74},

{1, 300, 1.70, 0.528, 0.278, 5.5, 3.6, 59},
 {1, 50, 11.15, 0.556, 0.363, 5.6, 3.3, 12},
 {1, 50, 5.65, 0.565, 0.253, 5.6, 3.2, 12},
 {1, 50, 1.70, 0.528, 0.278, 5.6, 3.6, 10},
 {1, 175, 5.65, 0.565, 0.235, 5.5, 3.1, 42},
 {1, 175, 1.70, 0.528, 0.278, 5.5, 3.6, 34},
 {1, 175, 5.65, 0.565, 0.253, 5.5, 3.0, 43},
 {1, 175, 5.65, 0.565, 0.253, 5.5, 3.1, 43},
 {1, 175, 5.65, 0.565, 0.253, 5.6, 3.2, 41},
 {1, 300, 11.15, 0.556, 0.363, 5.4, 3.4, 71},
 {1, 300, 5.65, 0.565, 0.253, 5.4, 3.3, 69},
 {1, 300, 1.70, 0.528, 0.278, 5.5, 3.7, 57},
 {1, 50, 11.15, 0.556, 0.363, 5.4, 3.4, 12},
 {1, 50, 5.65, 0.565, 0.253, 5.5, 3.2, 12},
 {1, 50, 1.70, 0.528, 0.278, 5.6, 3.5, 10},
 {1, 175, 11.15, 0.556, 0.363, 5.6, 3.3, 43},
 {1, 175, 5.65, 0.565, 0.235, 5.5, 3.1, 42},
 {1, 175, 1.70, 0.528, 0.278, 5.5, 3.6, 34},
 {1, 175, 5.65, 0.565, 0.253, 5.4, 3.1, 42},
 {1, 175, 5.65, 0.565, 0.253, 5.5, 3.3, 40},
 {1, 175, 5.65, 0.565, 0.253, 5.4, 3.3, 40},
 {1, 50, 5.65, 0.565, 0.253, 3.7, 2.20, 10},
 {1, 300, 5.65, 0.565, 0.253, 3.6, 2.29, 56},
 {1, 50, 5.65, 0.565, 0.253, 5.8, 3.26, 7},
 {1, 300, 5.65, 0.565, 0.253, 5.9, 3.19, 40},
 {1, 175, 5.65, 0.565, 0.253, 4.9, 3.16, 24}};

x20a = {{1, 300, 11.15, 0.556, 0.363, 3.3, 74},
 {1, 300, 5.65, 0.565, 0.253, 3.1, 74},
 {1, 300, 1.70, 0.528, 0.278, 3.6, 59},
 {1, 50, 11.15, 0.556, 0.363, 3.3, 12},
 {1, 50, 5.65, 0.565, 0.253, 3.2, 12},
 {1, 50, 1.70, 0.528, 0.278, 3.6, 10},
 {1, 175, 5.65, 0.565, 0.235, 3.1, 42},
 {1, 175, 1.70, 0.528, 0.278, 3.6, 34},
 {1, 175, 5.65, 0.565, 0.253, 3.0, 43},
 {1, 175, 5.65, 0.565, 0.253, 3.1, 43},
 {1, 175, 5.65, 0.565, 0.253, 3.2, 41},
 {1, 300, 11.15, 0.556, 0.363, 3.4, 71},
 {1, 300, 5.65, 0.565, 0.253, 3.3, 69},
 {1, 300, 1.70, 0.528, 0.278, 3.7, 57},
 {1, 50, 11.15, 0.556, 0.363, 3.4, 12},
 {1, 50, 5.65, 0.565, 0.253, 3.2, 12},
 {1, 50, 1.70, 0.528, 0.278, 3.5, 10},
 {1, 175, 11.15, 0.556, 0.363, 3.3, 43},
 {1, 175, 5.65, 0.565, 0.235, 3.1, 42},
 {1, 175, 1.70, 0.528, 0.278, 3.6, 34},
 {1, 175, 5.65, 0.565, 0.253, 3.1, 42},
 {1, 175, 5.65, 0.565, 0.253, 3.3, 40},
 {1, 175, 5.65, 0.565, 0.253, 3.3, 40},
 {1, 50, 5.65, 0.565, 0.253, 2.20, 10},
 {1, 300, 5.65, 0.565, 0.253, 2.29, 56},
 {1, 50, 5.65, 0.565, 0.253, 3.26, 7},
 {1, 300, 5.65, 0.565, 0.253, 3.19, 40},
 {1, 175, 5.65, 0.565, 0.253, 3.16, 24}};

x20a = {{1, 300, 11.15, 0.556, 0.363, 74},
 {1, 300, 5.65, 0.565, 0.253, 74},
 {1, 300, 1.70, 0.528, 0.278, 59},

{1, 50, 11.15, 0.556, 0.363, 12},
 {1, 50, 5.65, 0.565, 0.253, 12},
 {1, 50, 1.70, 0.528, 0.278, 10},
 {1, 175, 5.65, 0.565, 0.235, 42},
 {1, 175, 1.70, 0.528, 0.278, 34},
 {1, 175, 5.65, 0.565, 0.253, 43},
 {1, 175, 5.65, 0.565, 0.253, 43},
 {1, 175, 5.65, 0.565, 0.253, 41},
 {1, 300, 11.15, 0.556, 0.363, 71},
 {1, 300, 5.65, 0.565, 0.253, 69},
 {1, 300, 1.70, 0.528, 0.278, 57},
 {1, 50, 11.15, 0.556, 0.363, 12},
 {1, 50, 5.65, 0.565, 0.253, 12},
 {1, 50, 1.70, 0.528, 0.278, 10},
 {1, 175, 11.15, 0.556, 0.363, 43},
 {1, 175, 5.65, 0.565, 0.235, 42},
 {1, 175, 1.70, 0.528, 0.278, 34},
 {1, 175, 5.65, 0.565, 0.253, 42},
 {1, 175, 5.65, 0.565, 0.253, 40},
 {1, 175, 5.65, 0.565, 0.253, 40},
 {1, 50, 5.65, 0.565, 0.253, 10},
 {1, 300, 5.65, 0.565, 0.253, 56},
 {1, 50, 5.65, 0.565, 0.253, 7},
 {1, 300, 5.65, 0.565, 0.253, 40},
 {1, 175, 5.65, 0.565, 0.253, 24}};

x20a = {{1, 300, 11.15, 0.556, 74},
 {1, 300, 5.65, 0.565, 74},
 {1, 300, 1.70, 0.528, 59},
 {1, 50, 11.15, 0.556, 12},
 {1, 50, 5.65, 0.565, 12},
 {1, 50, 1.70, 0.528, 10},
 {1, 175, 5.65, 0.565, 42},
 {1, 175, 1.70, 0.528, 34},
 {1, 175, 5.65, 0.565, 43},
 {1, 175, 5.65, 0.565, 43},
 {1, 175, 5.65, 0.565, 41},
 {1, 300, 11.15, 0.556, 71},
 {1, 300, 5.65, 0.565, 69},
 {1, 300, 1.70, 0.528, 57},
 {1, 50, 11.15, 0.556, 12},
 {1, 50, 5.65, 0.565, 12},
 {1, 50, 1.70, 0.528, 10},
 {1, 175, 11.15, 0.556, 43},
 {1, 175, 5.65, 0.565, 42},
 {1, 175, 1.70, 0.528, 34},
 {1, 175, 5.65, 0.565, 42},
 {1, 175, 5.65, 0.565, 40},
 {1, 175, 5.65, 0.565, 40},
 {1, 50, 5.65, 0.565, 10},
 {1, 300, 5.65, 0.565, 56},
 {1, 50, 5.65, 0.565, 7},
 {1, 300, 5.65, 0.565, 40},
 {1, 175, 5.65, 0.565, 24}};

(*x20a = {{1, 300, 0.556, 74},
 {1, 300, 0.565, 74},
 {1, 300, 0.528, 59},
 {1, 50, 0.556, 12},

```

{1, 50, 0.565, 12},
{1, 50, 0.528, 10},
{1, 175, 0.565, 42},
{1, 175, 0.528, 34},
{1, 175, 0.565, 43},
{1, 175, 0.565, 43},
{1, 175, 0.565, 41},
{1, 300, 0.556, 71},
{1, 300, 0.565, 69},
{1, 300, 0.528, 57},
{1, 50, 0.556, 12},
{1, 50, 0.565, 12},
{1, 50, 0.528, 10},
{1, 175, 0.556, 43},
{1, 175, 0.565, 42},
{1, 175, 0.528, 34},
{1, 175, 0.565, 42},
{1, 175, 0.565, 40},
{1, 175, 0.565, 40},
{1, 50, 0.565, 10},
{1, 300, 0.565, 56},
{1, 50, 0.565, 7},
{1, 300, 0.565, 40},
{1, 175, 0.565, 24}};

```

```

x20a = {{1, 300, 74},
{1, 300, 74},
{1, 300, 59},
{1, 50, 12},
{1, 50, 12},
{1, 50, 10},
{1, 175, 42},
{1, 175, 34},
{1, 175, 43},
{1, 175, 43},
{1, 175, 41},
{1, 300, 71},
{1, 300, 69},
{1, 300, 57},
{1, 50, 12},
{1, 50, 12},
{1, 50, 10},
{1, 175, 43},
{1, 175, 42},
{1, 175, 34},
{1, 175, 42},
{1, 175, 40},
{1, 175, 40},
{1, 50, 10},
{1, 300, 56},
{1, 50, 7},
{1, 300, 40},
{1, 175, 24}}; *)

```

(* NORMALIZACIÓN DE LOS VALORES *)

```

mittelwert = Table[Mean[x20a[[All, j]]], {j, 1, Length[x20a[[1]]]};

```

```

mittelwert[[1]] = 0;
std = Table[StandardDeviation[x20a[[All, j]]], {j, 1, Length[x20a[[1]]}];
std[[1]] = 1;
x20 = Table[(x20a[[i, j]] - mittelwert[[j]])/std[[j]], {i, 1, 28}, {j, 1,
  Length[x20a[[1]]}];

(* etiqueta = {1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18,
  19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29}; *)

etiqueta = {1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19,
  20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28};

af = x20[[1]];

p = Length[af];
Print["Número de parámetros, p = ", p];

(* MEDIA GLOBAL *)

ymed = (ysum)/n; (* ymedrep = ysumrepet/nrep; *)

(*VECTOR DE LOS COEFICIENTES DE LA ECUACIÓN*)

valoresdek = {};
k = 0;

XTX20 = Transpose[x20].x20 + k*IdentityMatrix[p];

{u, md, v} = SingularValues[XTX20];
Print["Número de condicionamiento = ", md[[1]]/md[[10]]];

hat20 = Inverse[XTX20].Transpose[x20];
b20 = hat20.y20;
AppendTo[valoresdek, {k, b20}];

(*Variance inflation factor *)
cmatriz = Inverse[XTX20]; vif =
  Table[cmatriz[[i, i]], {i, 1, Length[cmatriz]}]; Print["VIF = ",
  MatrixForm[vif]];

(* Singular value decomposition
  Se va a introducir el numero de condicionamiento de la matriz hat *)

(*SUMA DE LOS CUADRADOS TOTALES*)

SST = Transpose[y20].y20 - n*ymed^2;

Print["Grados de libertad totales (n-1)= ", n - 1];

(*SUMA DE LOS CUADRADOS DE REGRESION*)

SSReg = Transpose[b20].Transpose[x20].y20 - n*ymed^2;
MSReg = SSReg/(p - 1);

Print["Grados de libertad, (p - 1)= ", p - 1];
Print["MSReg = ", MSReg];

```

```

(* SUMA DE LOS CUADRADOS DE LOS RESIDUOS*)

SSRes = Transpose[y20].y20 - Transpose[b20].Transpose[x20].y20;
MSRes = SSRes/(n - p);

Print["Grados de libertad (n-p)= ", n - p];

FRegRes = MSReg/MSRes;

Print["F (0.05;", p - 1, ";", n - p, ")= ";
  Quantile[FRatioDistribution[p - 1, n - p], 0.975]];
Print["p-value = ", FRatioPValue[FRegRes, p - 1, n - p]];

(* SUMA DE LOS CUADRADOS DEL ERROR PURO*)

Print["Grados de libertad (n-k)= ", n - nrep + 1];
MSPE = SSPE/(n - nrep + 1);

(*SUMA DE LOS CUADRADOS ASOCIADO A LA FALTA DE AJUSTE*)

SSLOF = SSRes - SSPE;

Print["Grados de liberta (k-p)= ", n - nrep + 1 - p];
MSLOF = SSLOF/(n - nrep + 1 - p);

FLOFPE = MSLOF/MSPE;

Print["F (0.05;", n - nrep + 1 - p, n - nrep + 1, ") = ",
  Quantile[FRatioDistribution[n - nrep + 1 - p, n - nrep + 1],
    0.975]];*)

(*COEFICIENTE DE MULTIPLE DETERMINACIÓN : R^2*)

R2 = SSReg/SST;
R2a = R2 - ((p - 1)/(n - p))*(1 - R2);
Print["Proporcion de la variación de y explicada por la correlación R2 =",
  R2];

Print["Coeficiente de regresión ajustado R2correg", R2a];

(*RESIDUOS*)

residuos = y20 - x20.b20;

std = StandardDeviation[Table[residuos[[i, 1]], {i, 1, Length[etiqueta]}]];

yestimada = x20.b20;
residuos1 = Table[ {yestimada[[i, 1]], residuos[[i, 1]]/std}, {i, 1, n}];

Print["RESIDUOS", MatrixForm[residuos1]];

Print["Residuos tipificados"];

ListPlot[residuos1];

residuos2 =
  Table[{residuos1[[i, 1]], residuos1[[i, 2]], etiqueta[[i]]}, {i, 1,
    Length[etiqueta]}];
LabeledListPlot[residuos2, PlotRange -> {{40, 65}, {-5, 5}}];

```

```

Print["COEFICIENTES =", MatrixForm[b20]];

Vb = MSRes[[1, 1]]*Inverse[XTX20];
Print["V(b) =", MatrixForm[Vb]];

(*Normalidad de los residuos*)

residuos3 = Sort[Table[{ residuos[[i, 1]]/std, etiqueta[[i]], {i, 1, n}}];

zdraw = Table[{residuos3[[i, 1]],
  Quantile[NormalDistribution[0, 1], (i - 0.5)/n],
  residuos3[[i, 2]]}, {i, 1, n}];

Print["Normalidad de los residuos "]; Print[MatrixForm[zdraw]];

LabeledListPlot[zdraw, PlotRange -> {{-3, 3}, {-3, 3}}];

ISEtotal = Table[Abs[b20[[i]]]*Vb[[i, i]]^0.5, {i, 1, p}];
s = 0;
For[i = 1, i <= p, s = s + ISEtotal[[i]]; i = i + 1];
ISEindiv = Table[ISEtotal[[i]]/s, {i, 1, p}];

Print["zv ISE = ", MatrixForm[ISEindiv]];

intervalo =
  Table[Quantile[StudentTDistribution[n - p], 0.975]*(Vb[[i, i]]^0.5, {i, 1,
  p}];
Print["Intervalo =", MatrixForm[intervalo]];
IC = Table[{b20[[i]] -
  Quantile[StudentTDistribution[n - p], 0.975]*(Vb[[i, i]]^0.5,
  b20[[i]],
  b20[[i]] +
  Quantile[StudentTDistribution[n - p], 0.975]*(Vb[[i, i]]^0.5), {i,
  1, p}];

Print["Intervalo de confianza 95% ="MatrixForm[IC]];

(* CALCULO DEL VALOR DE PRESS Y Q2 *)

ntot = Length[y20];
press = 0;

For[i = 1, i <= ntot, i++,
  valx = x20[[1]];(*Print["valx = ", valx];*)
  x20 = Drop[x20, 1];

  yval = y20[[1]];(*Print["valy= ", yval];*)
  y20 = Drop[y20, 1];

  af = x20[[1]];

  p = Length[af];

  n = Length[y20];

  ysum = 0;

```



```

Do[ysum = ysum + y20[[i, 1]], {i, 1, n}];

(* MEDIA GLOBAL *)

ymed = (ysum)/(n);

(* VECTOR DE LOS COEFICIENTES DE LA ECUACIÓN *)

XTX20 = Transpose[x20].x20;
hat20 = Inverse[XTX20].Transpose[x20];
b20 = hat20.y20;

(*Print[" b = ", MatrixForm[b20]];*)
(*Print["valx.b20 =", valx.b20];*)

press = press + (yval - valx.b20)^2;

AppendTo[x20, valx];
AppendTo[y20, yval]];

Print["PRESS = ", press];
q2 = 1 - (press/SST);
Print["Q2 = ", q2];

```

Análisis robusto de regresión: a) método de Hueber y b) método de Tukey.

```

<< Graphics`Graphics`
<< Statistics`DescriptiveStatistics`
<< Statistics`ContinuousDistributions`

```

(*ANÁLISIS DE LA RESPUESTA EN SUPERFICIE PARA UN MODELO CUADRÁTICO

El modelo a estudiar corresponde a la siguiente ecuación :

$$y = a_0 + a_1 x_1 + a_2 x_2 + a_3 x_3 + a_4 x_4 + a_5 x_5 + a_6 x_6 + a_7 x_7 + a_8 x_8 + a_9 x_9 + a_{10} x_{10} + a_{11} x_{11}$$

{L, dp, eps, Oll, text, R, OIF, T, P, q, tau, up, tlecho};

x20 = matriz de los coeficientes tipificados;
y20 = matriz de respuestas;*)

```

Print["No olvidar el valor de la constante c para la función de Hueber "];
hueber = 2.5;
(*COEFICIENTES*)
(*a0, a1, a2, a12, a11, a22*)

```

x20a = {{1, 300, 11.15, 0.556, 0.363, 600, 378.2, 77.4, 5.6, 22.9, 3.3, 74},
 {1, 300, 5.65, 0.565, 0.253, 576, 377.4, 79.6, 5.6, 22.5, 3.1, 74},
 {1, 300, 1.70, 0.528, 0.278, 580, 381.5, 78.7, 5.5, 23.1, 3.6, 59},
 {1, 50, 11.15, 0.556, 0.363, 575, 378.5, 79.3, 5.6, 15.6, 3.3, 12},
 {1, 50, 5.65, 0.565, 0.253, 581, 374.7, 79.6, 5.6, 16.4, 3.2, 12},
 {1, 50, 1.70, 0.528, 0.278, 584, 377.4, 79.5, 5.6, 14.9, 3.6, 10},
 {1, 175, 11.15, 0.556, 0.363, 586, 376.7, 80, 5.6, 20.2, 3.3, 43},
 {1, 175, 5.65, 0.565, 0.235, 576, 376.1, 80.0, 5.5, 21.9, 3.1, 42},
 {1, 175, 1.70, 0.528, 0.278, 577, 377.3, 77.8, 5.5, 20.7, 3.6, 34},
 {1, 175, 5.65, 0.565, 0.253, 581, 375.1, 79.8, 5.5, 21.6, 3.0, 43},
 {1, 175, 5.65, 0.565, 0.253, 578, 378.4, 79.8, 5.5, 19.5, 3.1, 43},
 {1, 175, 5.65, 0.565, 0.253, 580, 373.0, 79.2, 5.6, 20.1, 3.2, 41},
 {1, 300, 11.15, 0.556, 0.363, 588, 376.6, 78.4, 5.4, 23.3, 3.4, 71},
 {1, 300, 5.65, 0.565, 0.253, 578, 375.5, 81.0, 5.4, 23.8, 3.3, 69},
 {1, 300, 1.70, 0.528, 0.278, 589, 379.8, 78.9, 5.5, 22.9, 3.7, 57},
 {1, 50, 11.15, 0.556, 0.363, 586, 374.4, 76.8, 5.4, 14.8, 3.4, 12},
 {1, 50, 5.65, 0.565, 0.253, 585, 373.1, 77.0, 5.5, 18.6, 3.2, 12},
 {1, 50, 1.70, 0.528, 0.278, 573, 378.6, 78.5, 5.6, 14.3, 3.5, 10},
 {1, 175, 11.15, 0.556, 0.363, 581, 377.9, 80.4, 5.6, 20.1, 3.3, 43},
 {1, 175, 5.65, 0.565, 0.235, 600, 374.6, 80.3, 5.5, 20.1, 3.1, 42},
 {1, 175, 1.70, 0.528, 0.278, 584, 379.1, 79.3, 5.5, 19.8, 3.6, 34},
 {1, 175, 5.65, 0.565, 0.253, 575, 374.0, 80.7, 5.4, 21.3, 3.1, 42},
 {1, 175, 5.65, 0.565, 0.253, 601, 375.7, 80.1, 5.5, 22.1, 3.3, 40},
 {1, 175, 5.65, 0.565, 0.253, 578, 375.6, 78.3, 5.4, 21.7, 3.3, 40},
 {1, 50, 5.65, 0.565, 0.253, 572, 376.7, 78.2, 3.7, 32.5, 2.20, 10},
 {1, 300, 5.65, 0.565, 0.253, 560, 381.8, 78.3, 3.6, 36.6, 2.29, 56},
 {1, 50, 5.65, 0.565, 0.253, 573, 372.0, 78.6, 5.8, 27.8, 3.26, 7},
 {1, 300, 5.65, 0.565, 0.253, 574, 378.8, 82.7, 5.9, 26.5, 3.19, 40},
 {1, 175, 5.65, 0.565, 0.253, 573, 384.3, 78.7, 4.9, 30.7, 3.16, 24}};

(* NORMALIZACIÓN DE LOS VALORES *)

mittelwert = Table[Mean[x20a[[All, j]]], {j, 1, 12}]; mittelwert[[1]] = 0;
 std = Table[StandardDeviation[x20a[[All, j]]], {j, 1, 12}]; std[[1]] = 1;
 x20 = Table[(x20a[[i, j]] - mittelwert[[j]])/std[[j]], {i, 1, 29}, {j, 1,
 12}];
 etiqueta = {1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19,
 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29};

```
(*a0, a1, a2, a3, a12, a13, a23, a123, a11, a22*)
```

```
af = x20[[1]];
```

```
p = Length[af];
```

```
Print["Número de parámetros, p = ", p];
```

```
(*RESULTADOS*)
```

```
y20 = {{61.82}, {44.98}, {52.42}, {61.98}, {47.09}, {51.56}, {56.22}, \
{47.28}, {53.06}, {44.73}, {44.02}, {45.49}, {63.75}, {47.56}, \
{53.45}, {57.23}, {45.30}, {53.33}, {63.74}, {44.20}, {52.52}, {48.83}, \
{46.27}, {44.93}, {42.83}, {36.02}, {41.18}, {38.70}, {41.76}};
```

```
n = Length[y20];
```

```
(* VECTOR DE LOS COEFICIENTES DE LA ECUACIÓN *)
```

```
weigh = IdentityMatrix[Length[y20]];
```

```
Print[MatrixForm[weigh]];
```

```
XTX20 = (Transpose[x20].weigh).x20;
```

```
hat20 = Inverse[XTX20].Transpose[x20].weigh;
```

```
b20 = hat20.y20;
```

```
Print["Coeficientes de la ecuación", MatrixForm[b20]];
```

```
residuos = y20 - x20.b20;
```

```
n = Length[residuos];
```

```
S = Median[Table[Abs[residuos[[i, 1]]], {i, 1, n}]];
```

```
(* Método de Hueber*)
```

```
wei[res_, MAD_, c_] :=
```

```
Which[Abs[res]/MAD <= c, 1, Abs[res]/MAD > c, MAD*c/Abs[res]];
```

```
(* Método de Tukey*)
```

```
(*
```

```
No olvidar introducir el parámetro d
```

```
wei[res_, MAD_, d_] :=
```

```
Which[Abs[res]/(d*MAD)] <= 1, (1 - (res/(d*MAD))^2)^2,
```

```
Abs[res]/(d*MAD)] > 1, 0];
```

```
*)
```

```
vector = {}; vector1 = {};
```

```

coeficientes = {};
(* ITERACIONES *)
Do[ponderado =
  DiagonalMatrix[Table[wei[residuos[[i, 1]], S, hueber], {i, 1, n}]];

  XTX20 = Transpose[x20].ponderado.x20;
hat20 = Inverse[XTX20].Transpose[x20].ponderado;

b20 = hat20.y20;
  AppendTo[coeficientes, b20];
  residuos = y20 - x20.b20;
  k = 0;
  Do[k = k + Abs[residuos[[i, 1]]], {i, 1, n}];
  AppendTo[vector1, k]
  n = Length[residuos];
  S = Median[Table[Abs[residuos[[i, 1]]], {i, 1, n}]];
  AppendTo[vector, S], {400}];

Print["Coeficientes de la ecuacion final = ", MatrixForm[b20]];

(* Estimación del intervalo de confianza de los datos del modelo : *)
s = 0; w = 0;
hueber = 3;
For [i = 1, i <= n, s = s + (n^2*(ponderado[[i, i]]*residuos[[i, 1]]^2);
  If[Abs[residuos[[i, 1]]] >= (hueber*S), w = w + 1]; i = i + 1];
tau2 = s/(w^2*(Length[y20] - Length[x20[[1]]]);
Print[" tau2 = ", tau2];
varcoefmatrix = Inverse[Transpose[x20].x20];
coefvar = Table[varcoefmatrix[[i, i]], {i, 1, Length[x20[[1]]}];
Print["coefvar = ", coefvar];
Print[" Coeficientes + desviación estandar " ,
  MatrixForm[
    Table[{b20[[i, 1]], coefvar[[i]^0.5}, {i, 1, Length[x20[[1]]}]]];

Print["Valor de la mediana de los residuos"];
ListPlot[vector, PlotJoined -> True];
Print["Suma de los residuos"];
ListPlot[vector1, PlotJoined -> True];

```

(* Valores de ponderación comparados con los residuos *)

respond =

```
Table[{residuos[[i, 1]], ponderado[[i, i]], {i, 1, Length[etiqueta]}}];
Print["Residuos vs. weight = ", MatrixForm[respond]];
ListPlot[respond];
```

(* Representación de los residuos *)

yestimada = x20.b20;

```
residuos1 = Table[ {yestimada[[i, 1]], residuos[[i, 1]], {i, 1, n}}];
Print["RESIDUOS = ", MatrixForm[residuos1]];
Print["Estos residuos contienen la matriz de ponderación!!!!"];
ListPlot[residuos1];
Print["Matriz de ponderación"];
Print[MatrixForm[ponderado]];
```

residuos2 =

```
Table[{residuos1[[i, 1]], residuos1[[i, 2]], etiqueta[[i]], {i, 1,
Length[etiqueta]}}];
LabeledListPlot[residuos2, PlotRange -> {{40, 65}, {-10, 10}}];
```

(* y experimental vs y estimada *)

```
Print["yexperimental vs yestimada"];
yvsy = Table[{y20[[i, 1]], yestimada[[i, 1]], etiqueta[[i]], {i, 1, n}}];
LabeledListPlot[yvsy, PlotRange -> {{40, 65}, {40, 65}}];
```

Print["residuo (yexp-yest) vs yest"];

residuosreal =

```
Table[{yestimada[[i, 1]], y20[[i, 1]] - yestimada[[i, 1]],
etiqueta[[i]], {i, 1, n}}];
LabeledListPlot[residuosreal, PlotRange -> {{40, 65}, {-5, 5}}];
DisplayTogether[
ListPlot[
Table[Abs[coeficientes[[i, 1, 1]] - coeficientes[[i + 1, 1, 1]]]/
coeficientes[[i + 1, 1, 1]], {i, 1, 399}], PlotJoined -> True],
ListPlot[
Table[Abs[coeficientes[[i, 2, 1]] - coeficientes[[i + 1, 2, 1]]]/
coeficientes[[i + 1, 2, 1]], {i, 1, 399}], PlotJoined -> True],
ListPlot[
```

```
Table[Abs[coeficientes[[i, 3, 1]] - coeficientes[[i + 1, 3, 1]]/  
coeficientes[[i + 1, 3, 1]], {i, 1, 399}], PlotJoined -> True],  
ListPlot[  
Table[Abs[coeficientes[[i, 4, 1]] - coeficientes[[i + 1, 4, 1]]/  
coeficientes[[i + 1, 4, 1]], {i, 1, 399}], PlotJoined -> True],  
ListPlot[  
Table[Abs[coeficientes[[i, 5, 1]] - coeficientes[[i + 1, 5, 1]]/  
coeficientes[[i + 1, 5, 1]], {i, 1, 399}], PlotJoined -> True],  
ListPlot[  
Table[Abs[coeficientes[[i, 6, 1]] - coeficientes[[i + 1, 6, 1]]/  
coeficientes[[i + 1, 6, 1]], {i, 1, 399}], PlotJoined -> True],  
ListPlot[  
Table[Abs[coeficientes[[i, 7, 1]] - coeficientes[[i + 1, 7, 1]]/  
coeficientes[[i + 1, 7, 1]], {i, 1, 399}], PlotJoined -> True],  
ListPlot[  
Table[Abs[coeficientes[[i, 8, 1]] - coeficientes[[i + 1, 8, 1]]/  
coeficientes[[i + 1, 8, 1]], {i, 1, 399}], PlotJoined -> True],  
ListPlot[  
Table[Abs[coeficientes[[i, 9, 1]] - coeficientes[[i + 1, 9, 1]]/  
coeficientes[[i + 1, 9, 1]], {i, 1, 399}], PlotJoined -> True],  
ListPlot[  
Table[Abs[coeficientes[[i, 10, 1]] - coeficientes[[i + 1, 10, 1]]/  
coeficientes[[i + 1, 10, 1]], {i, 1, 399}], PlotJoined -> True]]
```

Tabla 3.21. Coeficientes de correlación significativos en la dinámica.

Variables		Con gas		Sin gas	
X	Y	r _{Spearman}	r _{Pearson}	r _{Spearman}	r _{Pearson}
m _{lecho}	t _{med}	-0.728 *	-0.741 *	- 0.282	-0.015
d _p	t _{med}	0.165	0.230	0.762 **	0.730 **
d _p	σ ²	-0.605	-0.709 *	0.331	0.438
d _p	A	-0.495	-0.599	-0.597 *	-0.755 **
d _p	K	-0.220	-0.399	-0.563 *	-0.622 **
ε	t _{med}	0.110	0.163	0.088	0.550*
Ol _i	A	-0.508	-0.734 *	- 0.331	-0.690**
Ol _i	K	-0.735 *	-0.744 *	-0.293	-0.577*
t _{ext}	σ ²	0.658*	0.613	0.612*	0.485
T	t _{med}	0.030	-0.111	-0.464	-0.644 *
T	σ ²	-0.085	-0.077	-0.446	-0.584 *
τ	t _{med}	-0.782 *	-0.816 *	-0.084	0.065
t _{lecho}	t _{med}	-0.541	-0.667 *	0.064	0.141
t _{med}	σ ²	-0.236	-0.252	0.692 **	0.895**
t _{med}	A	-0.079	-0.256	-0.864 **	-0.775**
t _{med}	K	-0.333	-0.421	-0.886 **	-0.753**
σ ²	A	0.127	0.331	- 0.793 **	-0.652*
σ ²	K	-0.176	0.091	- 0.815 **	-0.673**
A	K	0.842 *	0.909 **	0.978 **	0.970**

* 95% ** 99%

Al igual que en el apartado anterior, se ha considerado el coeficiente de correlación de Spearman como el parámetro utilizado para determinar la existencia de correlación. En la Tabla 3.21 se muestran las correlaciones que son significativas y que afectan a las variables de la dinámica.

El análisis de los datos extraídos se va a dividir en dos grupos. Por un lado aquellas interacciones que son comunes a ambos grupos de datos (con gas/sin gas) y aquellas interacciones que aparecen de forma individual en cada grupo (bien con gas o bien sin gas).

Se ha encontrado que las interacciones (t_{ext}, σ^2) y (A, K) son significativas en ambos grupos de datos, Tabla 3.21. La interacción (t_{ext}, σ^2) esta correlacionada positivamente, esto implica que al aumentar el tiempo de extracción de las pizarras aumenta el valor de la varianza de la distribución. Los datos se muestran en la Figura 3.6.

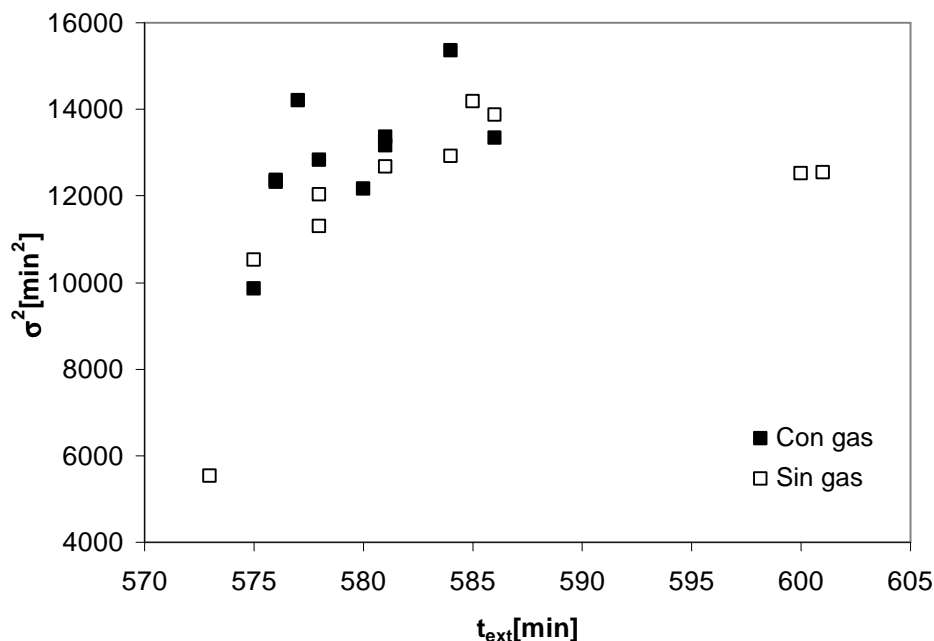


Figura 3.6. Relación entre la desviación (σ^2) y el tiempo de extracción (t_{ext}).

La interacción (A, K) presenta una correlación positiva. Este comportamiento indica que al aumentar el coeficiente de asimetría, esto es, al aumentar las colas hacia la derecha de la distribución aumenta el apuntamiento, es decir aparece un máximo mas apuntado (el coeficiente de curtosis). Los datos se muestran en la Figura 3.7.

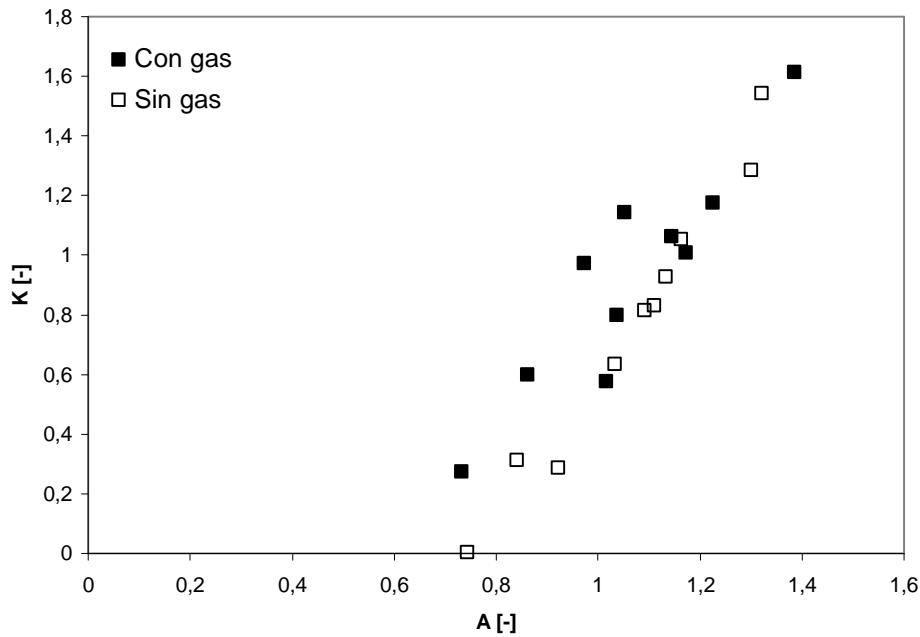


Figura 3.7. Relación entre la curtosis (K) y la asimetría (A).

El segundo grupo de datos, indicado anteriormente, hace referencia a aquellas interacciones significativas que aparece en cada grupo de datos (con gas o sin gas), ver Tabla 3.21.

Para el grupo de datos correspondientes a las partículas con gas se observa que existe correlación significativa para las interacciones (m_{lecho} , t_{med}), (O_i , K) y (τ , t_{med}).

La correlación (m_{lecho} , t_{med}) indica una interacción negativa, esto es, una disminución del tiempo medio de la distribución al aumentar la masa de partículas. Esto implicaría que al aumentar la masa de partículas, aumentaría también la cantidad de volátiles que se liberan al comienzo de la extracción. Este efecto produce una disminución del tiempo medio de las distribuciones. En la Figura 3.8 se muestran los valores experimentales.

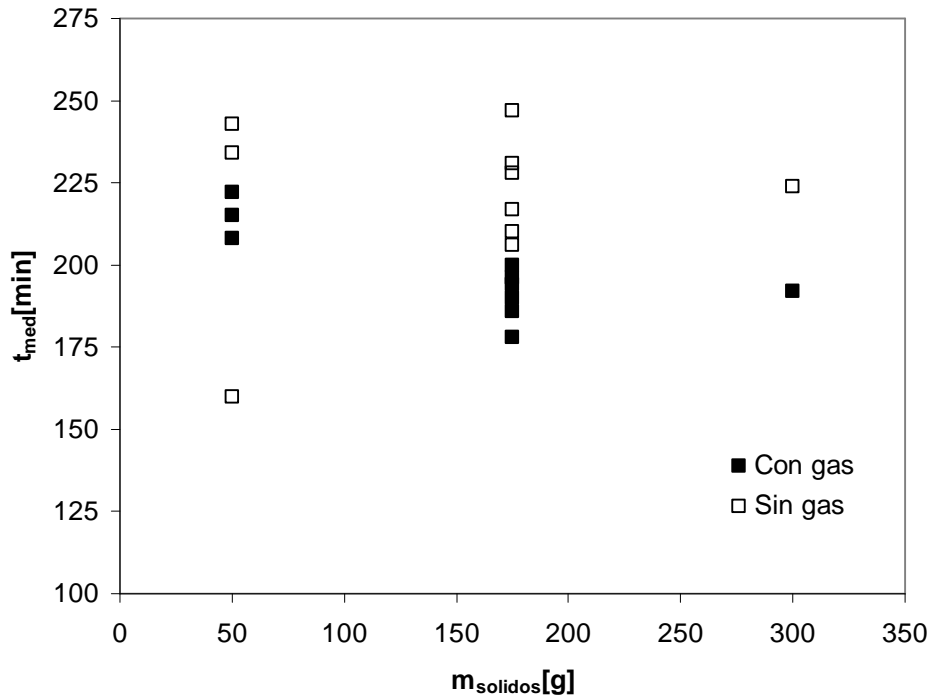


Figura 3.8. Relación entre el tiempo medio de las cinéticas de extracción (t_{med}) y la masa de sólido ($m_{sólido}$). Correlación negativa para las partículas con gas.

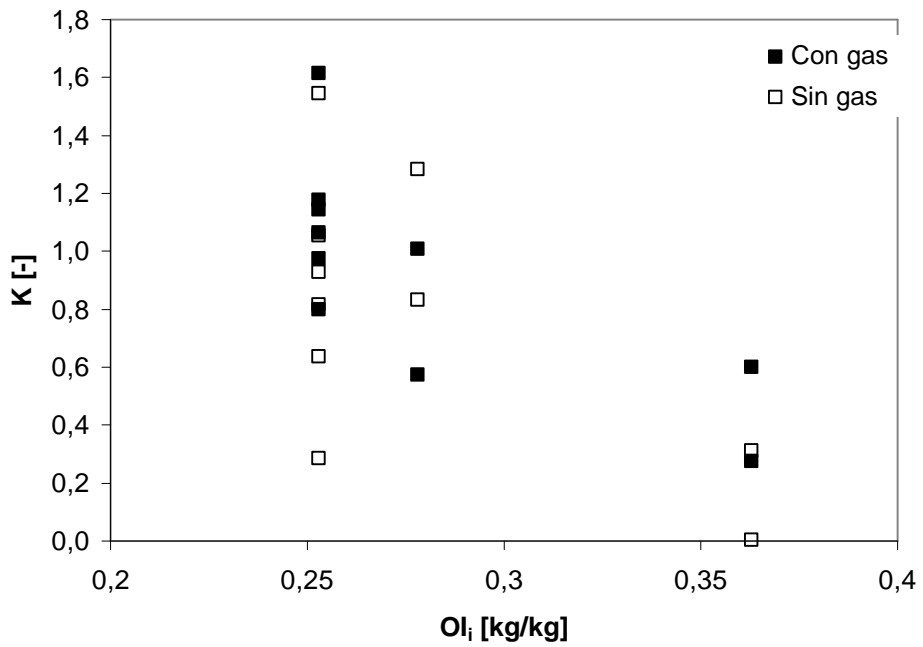


Figura 3.9. Relación entre la curtosis (K) y el contenido de materia orgánica inicial (Ol_i).

La interacción (O_i, K) tiene una correlación negativa, al aumentar la relación materia orgánica materia inorgánica en el mineral de partida disminuye el coeficiente de curtosis. Los datos experimentales se muestran en la Figura 3.9.

Las curvas de distribución tienden a ser menos apuntadas al aumentar el contenido de materia orgánica, pero sólo para los experimentos con gas. Este comportamiento es debido a al liberación de los volátiles durante el periodo de calentamiento.

La interacción (τ, t_{med}) tiene una correlación negativa, al aumentar la constante de tiempo de calentamiento disminuye el tiempo medio de las curvas de distribución. Esta dependencia se justificaría por el hecho de que el aumento en la constante de tiempo depende directamente del aumento de la masa de partículas en el lecho. Por su parte, un aumento de la masa de partículas produce un aumento de la cantidad de volátiles liberada y por tanto una disminución de los tiempos medios de las distribuciones. Los datos experimentales se muestran en la Figura 3.10.

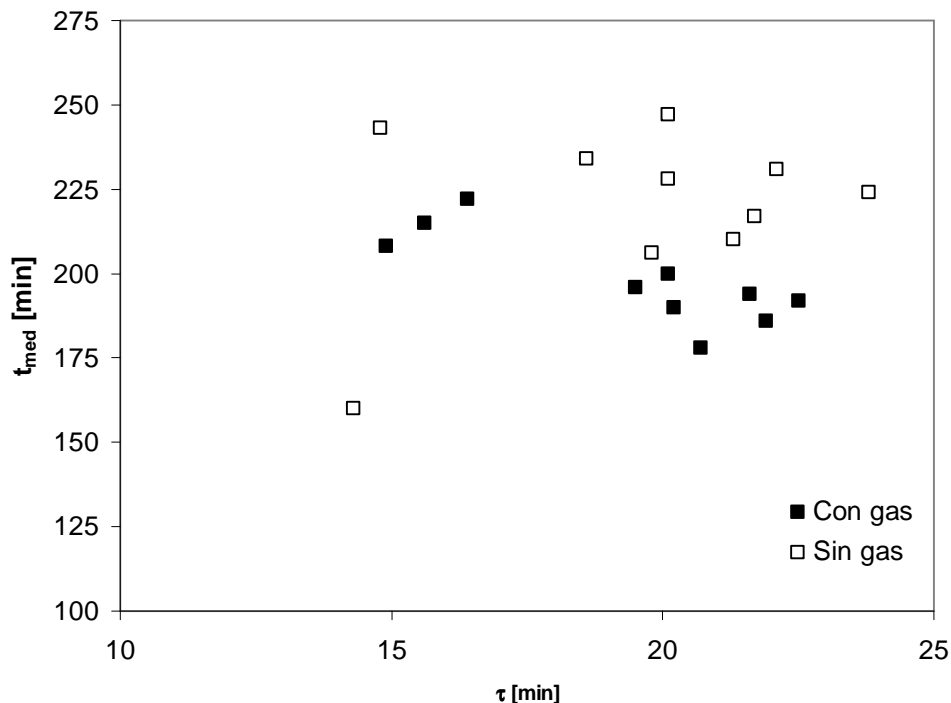


Figura 3.10. Relación entre el tiempo medio de las cinéticas de extracción (t_{med}) y la constante de tiempo de la dinámica de calentamiento (τ).

En el grupo de datos correspondientes a las partículas sin gas se observa que existe correlación significativa para las interacciones (d_p, t_{med}) , (t_{med}, σ^2) , (t_{med}, A) , (t_{med}, K) , (σ^2, A) , (σ^2, K) , (A, K) , (d_p, A) , (d_p, K) y (t_{ext}, σ^2) .

La correlación (d_p, t_{med}) es positiva. Este valor indica un aumento de la resistencia a la transferencia de materia al aumentar el tamaño de partícula. El coeficiente de correlación de Pearson y de Spearman son similares, lo que implicaría la existencia de una relación lineal entre ambas variables. Los valores se indican en la Figura 3.11.

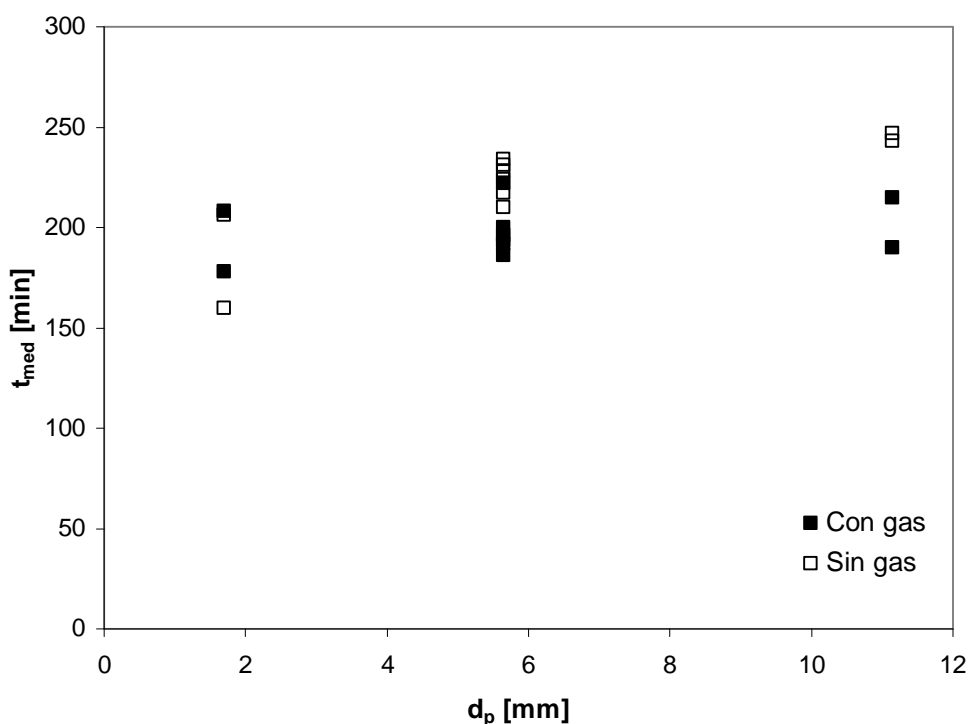


Figura 3.11. Relación entre el tiempo medio de la cinética de extracción y el diámetro de las partículas.

La interacción (t_{med}, σ^2) presenta una correlación positiva lo que implica que al aumentar el tiempo medio de las curvas de distribución aumenta la varianza de las distribuciones. Los datos experimentales se muestran en la Figura 3.12.

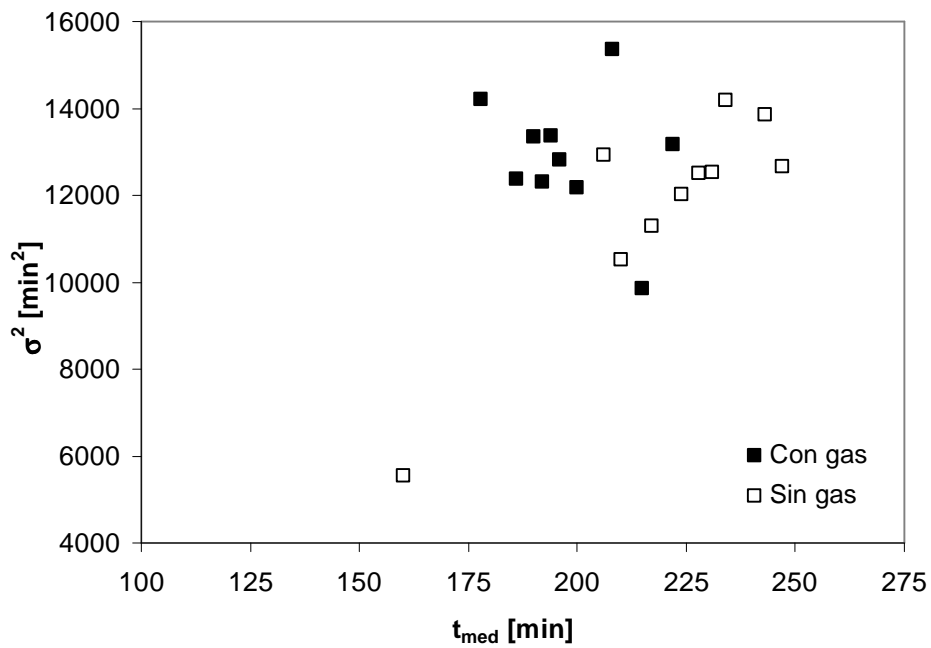


Figura 3.12. Relación entre la desviación (σ^2) y el tiempo medio de las cinéticas de extracción (t_{med}).

La relación (t_{med} , A) presenta una correlación negativa, al aumentar el tiempo medio de las curvas de distribución disminuye la asimetría. Los datos experimentales se muestran en la Figura 3.13.

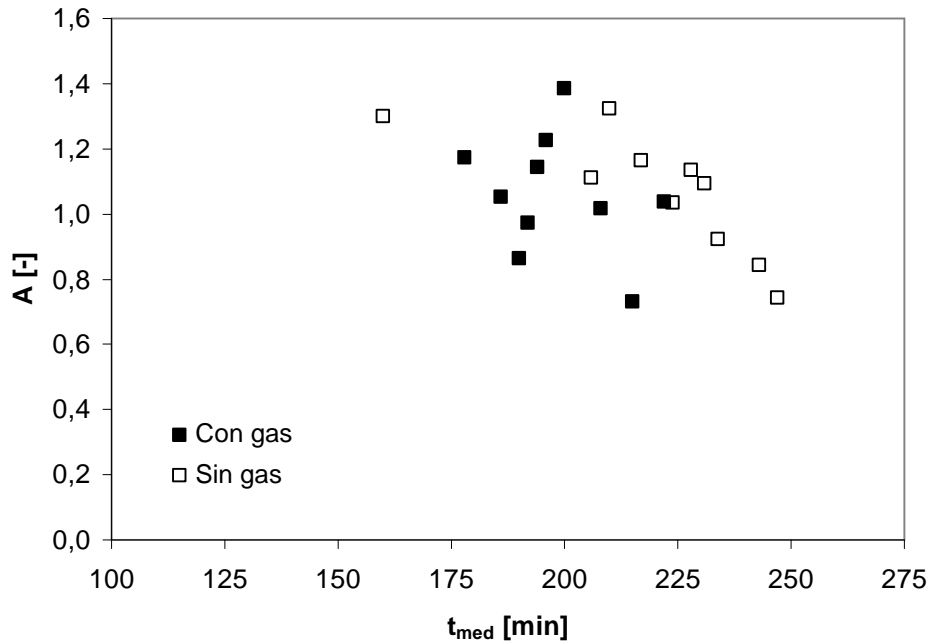


Figura 3.13. Relación entre el tiempo medio de las cinéticas de extracción (t_{med}) y el coeficiente de asimetría (A).

Al aumentar el tiempo medio de las curvas de distribución las curvas se hacen más simétricas, recuérdese que el coeficiente de asimetría cero corresponde a una distribución completamente simétrica.

La relación (t_{med}, K) presenta una correlación negativa, lo que indica que al aumentar el tiempo medio de las curvas de distribución disminuye el coeficiente de curtosis. Esto implica que las curvas se hacen más planas al aumentar el tiempo medio de residencia. Los datos se muestran en la Figura 3.14.

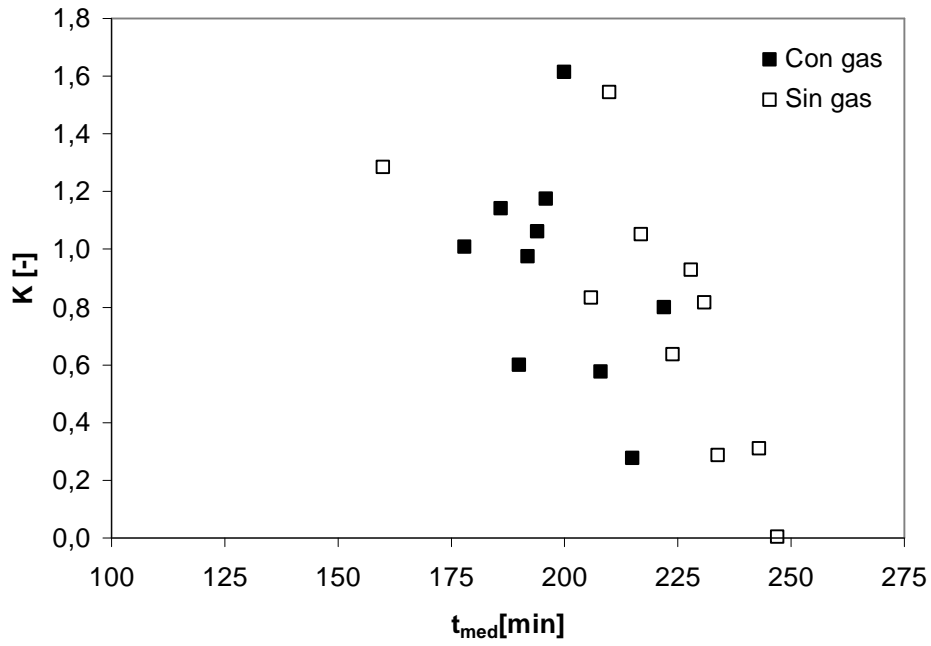


Figura 3.14. Relación entre el tiempo medio de las cinéticas de extracción (t_{med}) y el coeficiente de curtosis (K).

La relación (σ^2 , A) presenta un coeficiente de correlación negativo, al aumentar la varianza de los datos disminuye el coeficiente de asimetría. Los datos se muestran en la Figura 3.15.

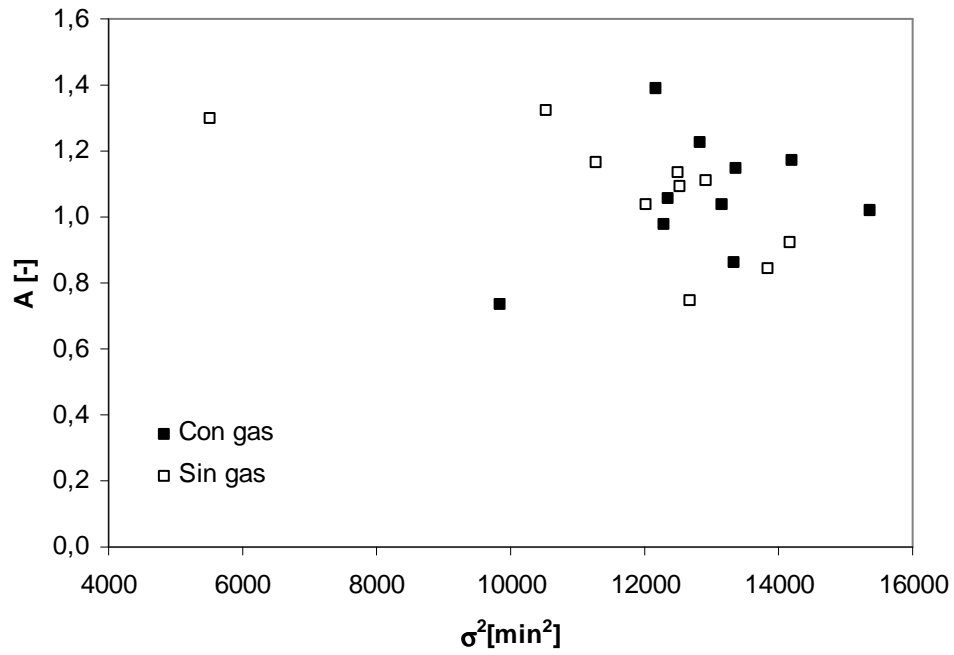


Figura 3.15. Relación entre la desviación (σ^2) y el coeficiente de asimetría (A).

La relación (σ^2 , K) presenta un coeficiente de correlación negativo, al aumentar la desviación de los datos disminuye el coeficiente de curtosis. Los datos se muestran en la Figura 3.16.

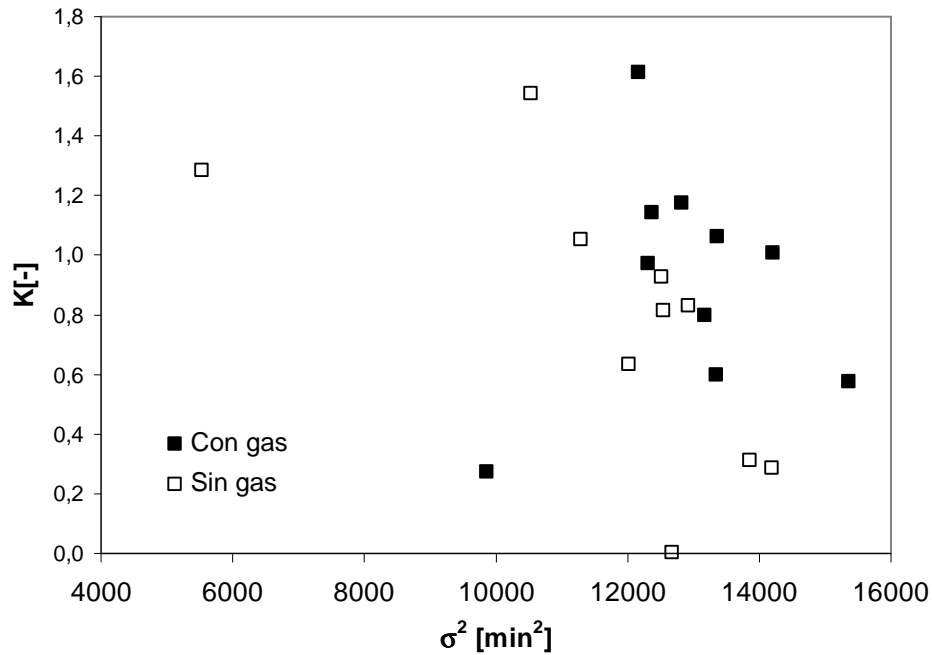


Figura 3.16. Dependencia del coeficiente de curtosis (K) con la varianza de la distribución (σ^2).

La interpretación física de los momentos de orden superior resulta de mayor dificultad.

La relación (d_p , A) presenta una correlación negativa, lo que indica que al aumentar el diámetro de partícula disminuye la asimetría de los datos. Los datos se muestran en la Figura 3.17. Las distribuciones tienden a hacerse simétricas al aumentar el tamaño de partícula.

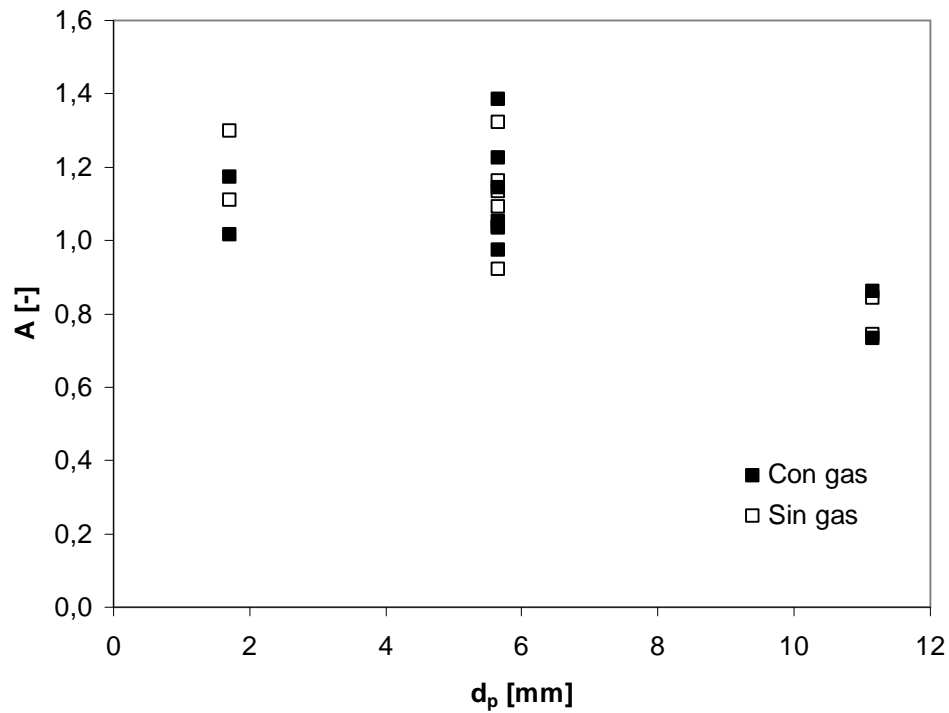


Figura 3.17. Dependencia del coeficiente de curtosis (K) con la varianza de la distribución (σ^2).

La relación (d_p, K) presenta una correlación negativa, el coeficiente de curtosis disminuye al aumentar el diámetro de partícula. Los datos se muestran en la Figura 3.18. Las curvas de distribución se hacen más aplastadas al aumentar el tamaño de partícula.

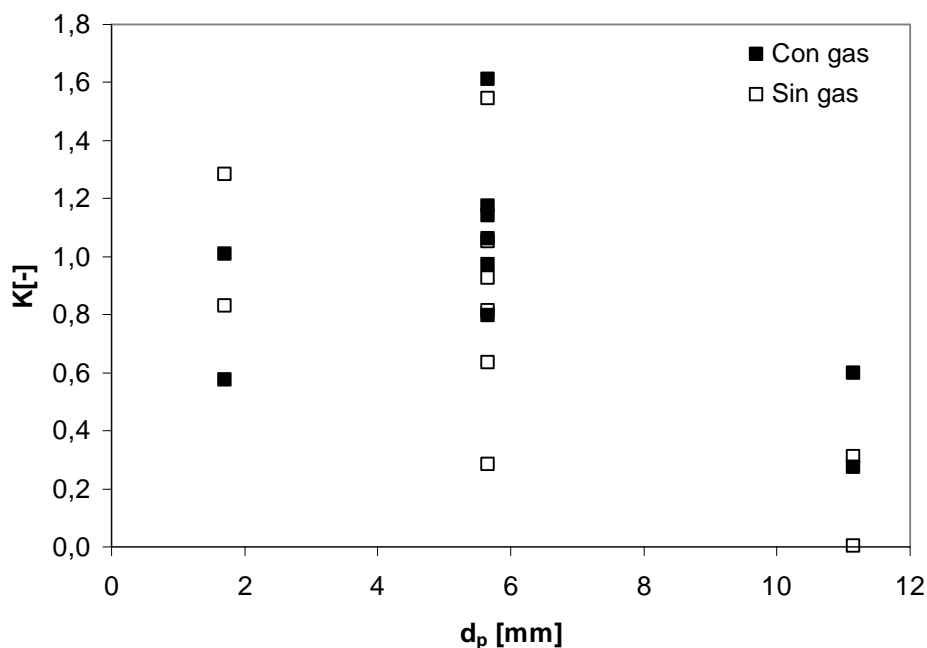


Figura 3.18. Dependencia del coeficiente de curtosis (K) con el diámetro de partícula (d_p).

Comparando los grupos de variables que se correlacionan de forma significativa tanto para las partículas con gas como sin gas, solamente la interacción A-K aparece como significativa tanto para el coeficiente de Pearson como para el coeficiente de Spearman.

Del análisis de los datos se concluye que las partículas que no han sido desgasificadas presentan un comportamiento diferente para los parámetros de la dinámica del proceso (cinéticas medidas con la absorbancia).

Los parámetros de las cinéticas de extracción se han obtenido a partir de las distribuciones de absorbancia que se muestran en las siguientes figuras.

En la Figura 3.19 se muestran las cinéticas de extracción para las partículas con gas y sin gas correspondientes al tamaño de partícula 5.0-6.3 mm para los diferentes niveles de lecho. Se observa que la liberación de los gases produce una distorsión en la cinética durante el periodo de calentamiento del lecho.

En la Figuras 3.20, 3.21 y 3.22 se muestra el efecto que la masa de partículas tiene sobre la extracción para las partículas desgasificadas. La absorbancia no resulta un buen método de medida para lechos muy altos y

partículas pequeñas. Una absorbancia muy alta (> 4) no es medida por el espectrofotómetro. Puede observarse la existencia de oscilaciones en la cinética que se corresponden con las oscilaciones en la temperatura que genera el controlador todo-nada a la salida del lecho fijo.

En la Figura 3.23 se muestra la reproducibilidad de las cinéticas de extracción. En las Figuras 3.24, 3.25, 3.26 se muestran los resultados de la extracción comparando el efecto del tamaño de partícula para cada masa (o altura de lecho) empleada.

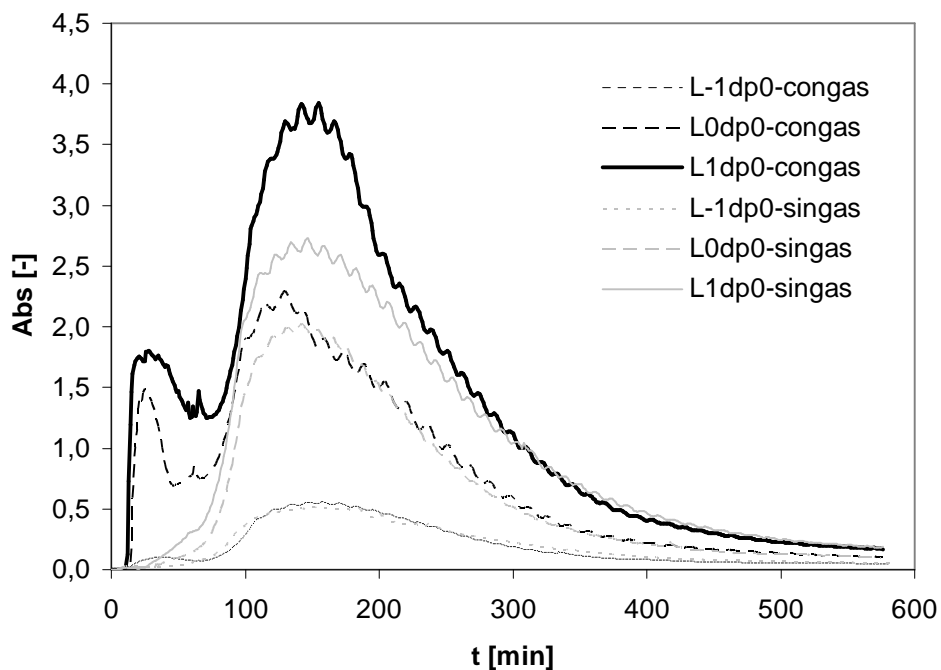


Figura 3.19. Cinéticas de extracción de la pizarra, $d_p = 5.6$ mm: con gas y sin gas.

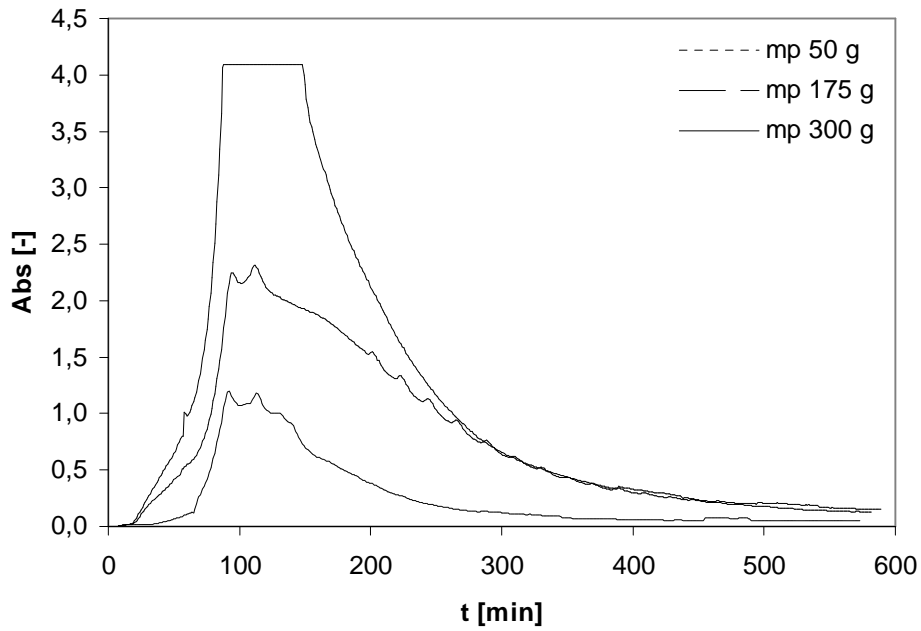


Figura 3.20. Cinéticas de extracción para el tamaño de partícula 1.71 mm como una función de la masa de partículas. Partículas desgasificadas.

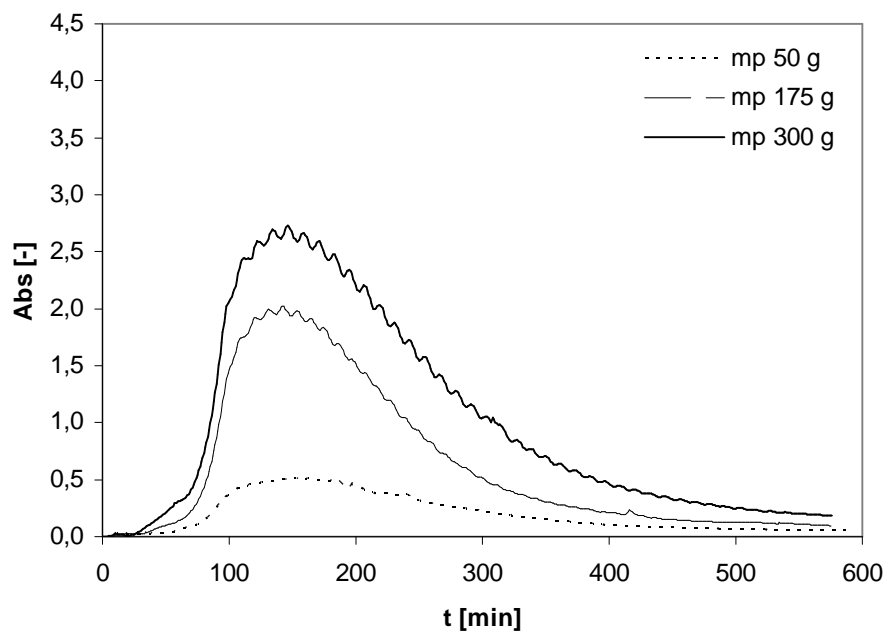


Figura 3.21. Cinéticas de extracción para el tamaño de partícula 5.65 mm como una función de la masa de partículas. Partículas desgasificadas.

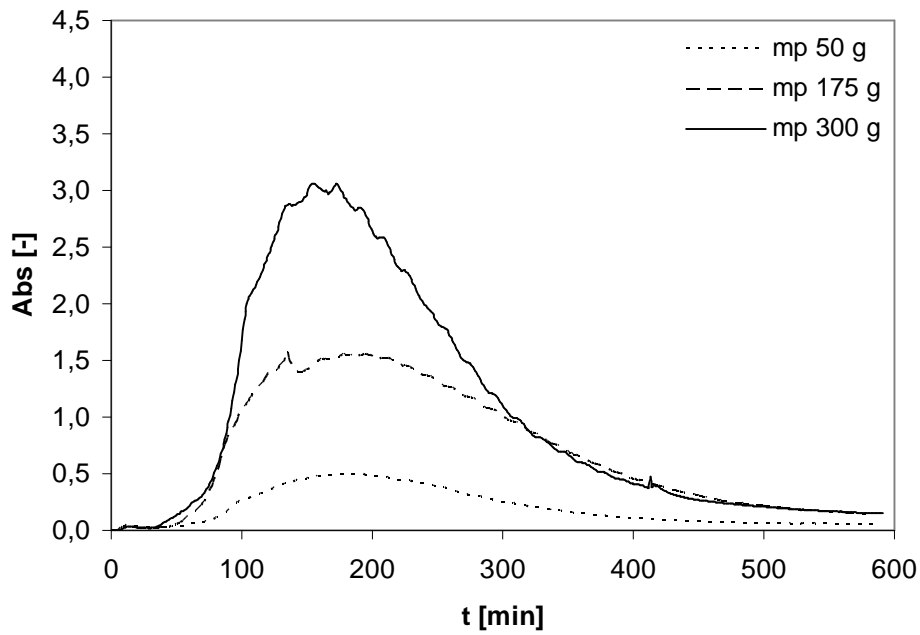


Figura 3.22. Cinéticas de extracción para el tamaño de partícula 11.40 mm. Como una función de la masa de partículas. Partículas desgasificadas.

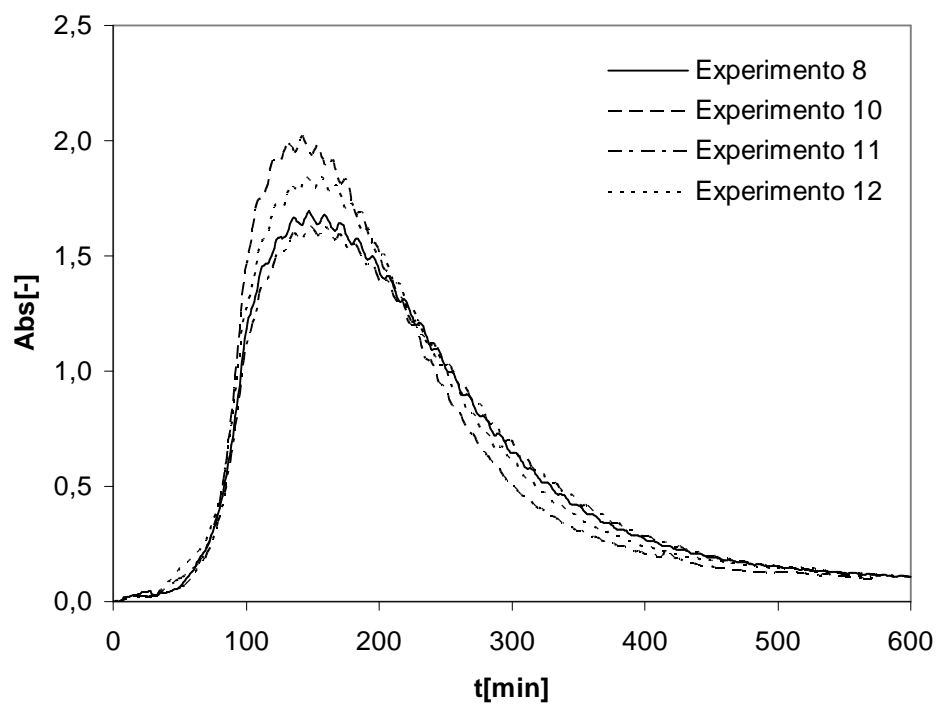


Figura 3.23. Cinéticas replicadas en el punto central del experimento, diámetro de partícula 5.65 mm y 175 g de mineral. Partículas desgasificadas.

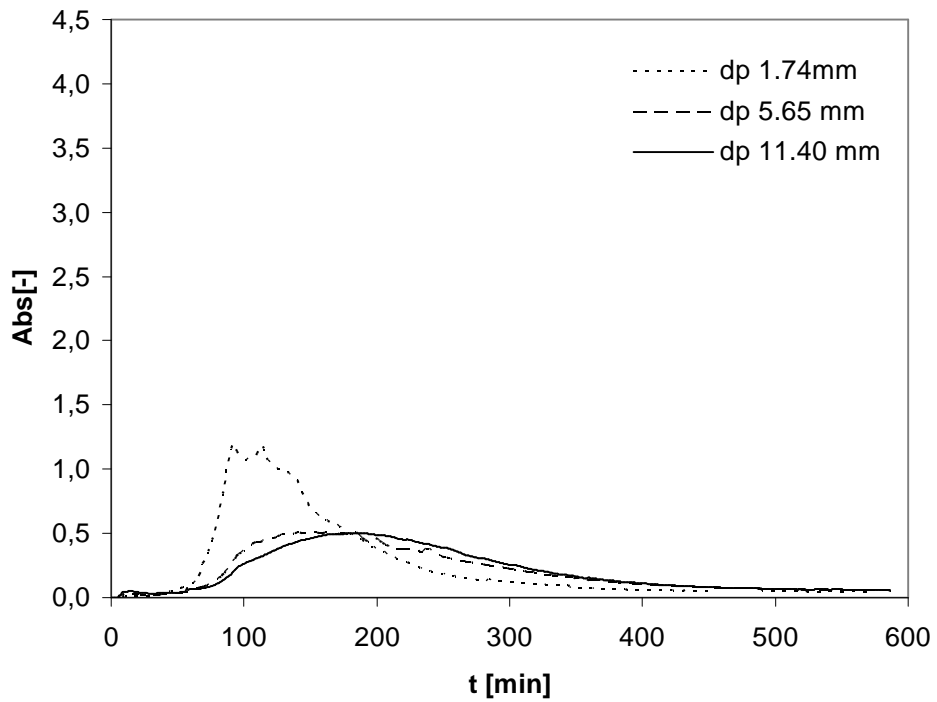


Figura 3.24. Cinética de extracción para 50 g como una función del diámetro de partícula. Partículas desgasificadas.

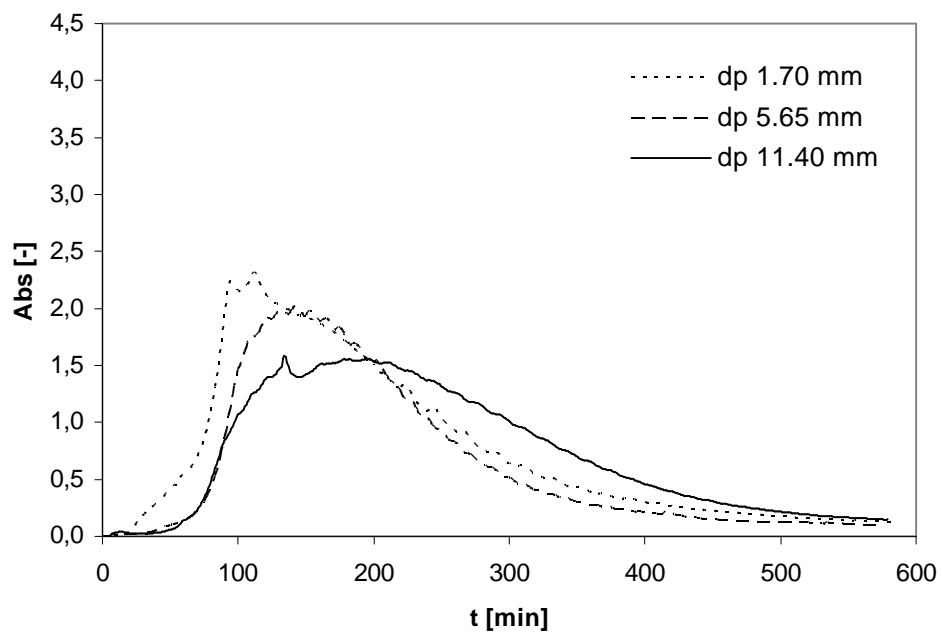


Figura 3.25. Cinética de extracción para 175 g como una función del diámetro de partícula. Partículas desgasificadas.

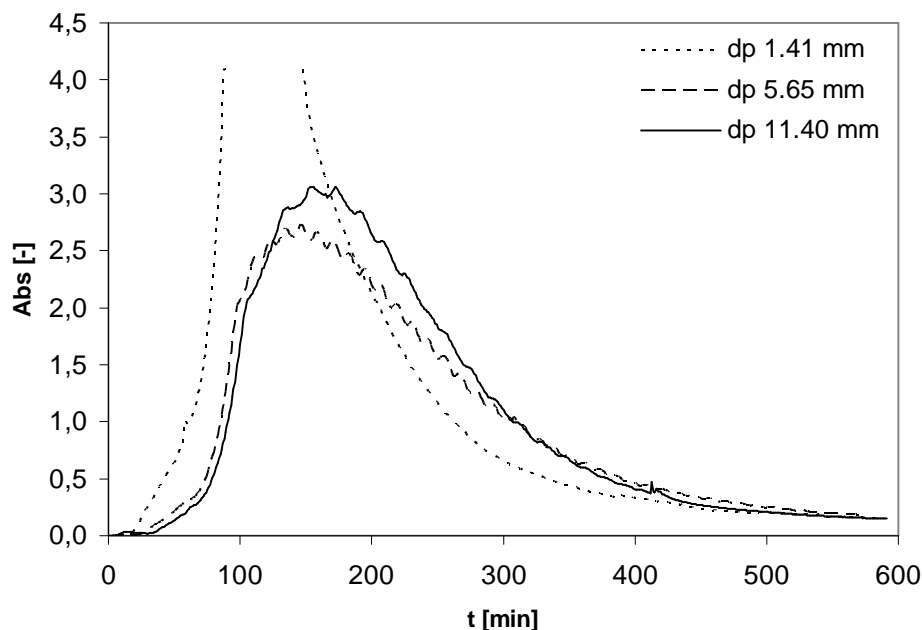


Figura 3.26. Cinética de extracción para 300 g como una función del tamaño de partícula. Partículas desgasificadas.

Los resultados mostrados en las Figuras 3.14, 3.17 y 3.18 se pueden observar en las Figuras 3.24, 3.25 y 3.26: los tiempos medios de las cinéticas aumentan con el tamaño de las partículas y las curvas de distribución se hacen más aplastadas y más simétricas al aumentar el tamaño de partícula.

3.3.1 Selección de las variables que explican la variabilidad de los datos.

Las variables experimentales estudiadas se van a utilizar para construir un modelo empírico. Se va a considerar como funciones objetivo, el rendimiento de la extracción y el contenido de materia orgánica al final de la extracción. Estas variables se pueden expresar como una función del resto de variables.

$$R = f(m, d_p, \varepsilon, OI_i, t_{ext}, T, P, q, \tau, u_p, t_{lecho}) \quad [3-16]$$

$$OI_f = f(m, d_p, \varepsilon, OI_i, t_{ext}, T, P, q, \tau, u_p, t_{lecho}) \quad [3-17]$$

En ambos casos se va a considerar un modelo lineal para poder determinar cuales son las variables que afectan al sistema de forma significativa. Este modelo, aunque es sencillo, resulta suficiente para determinar las variables que más influyen en la variable objetivo. El modelo aparecería descrito por la siguiente expresión.

$$y(x) = b_0 + \sum_i^k b_i \cdot x_i \quad [3-18]$$

En donde y es la variable respuesta del problema, x_i es la variable independiente y b_i es el coeficiente i asociado a la variable i .

Los valores de los coeficientes de correlación de la matriz de correlación indican que las variables se encuentran correlacionadas. Este hecho informa de la presencia de multicolinealidad en los datos la cual podría afectar a la estabilidad de los coeficientes del modelo.

Existen diferentes métodos para detectar la multicolinealidad de los datos. A continuación se van utilizar dos de ellos. Por un lado, determinando el coeficiente de incremento de la varianza (Variance Inflation Factor, VIF), el cual se define como sigue:

$$VIF(b_i) = C_{ii} \quad [3-19]$$

$$C = (X^T X)^{-1} \quad [3-20]$$

Algunos autores recomiendan que los valores de C_{ii} deban ser inferiores a 10 para que no exista multicolinealidad en los datos [12].

Otro método para poder determinar la existencia de multicolinealidad consiste en determinar el número de condicionamiento (κ) de la matriz X , el cual se obtiene calculando los valores singulares de la matriz. Para ello debe realizarse una descomposición singular de la matriz $X^T X$.

$$\kappa = \frac{s_{\max}}{s_{\min}} \quad [3-21]$$

s_{\max} y s_{\min} corresponden respectivamente al valor singular máximo y mínimo de la matriz. Algunos autores recomiendan valores de κ inferiores a 100 para garantizar la no existencia de colinearidad [13].

Se han considerado los siguientes modelos lineales para los datos de rendimiento y de contenido de materia orgánica al final de la extracción:

$$R = a_0 + \sum_{i=1}^{10} a_i x_i \quad [3-22]$$

$$OI_f = a_0 + \sum_{i=1}^{10} a_i x_i \quad [3-23]$$

en donde x_i corresponde a las variables adimensionalizadas:

$$x_{ij} = \frac{z_{ij} - \bar{z}_i}{\sqrt{\sum_{i=1}^{n-1} \frac{(z_{ij} - \bar{z}_i)^2}{n-1}}} \quad [3-24]$$

z_{ij} corresponde al valor i de la variable j .

En la Tabla 3.22 se indican los valores de los factores de incremento de la varianza (VIF), C_{ij} , para cada una de las variables. Debe tenerse presente que la matriz de datos, X , es la misma para los dos modelos indicados.

Tabla 3.22. Valores del coeficiente de incremento de la varianza para la matriz X.

Variable x_i (Z)	C_{ii}
x_0	0.0034
x_1 (m_p)	1.0906
x_2 (d_p)	5.5917
x_3 (ε)	2.8377
x_4 (Ol_i)	4.2115
x_5 (t_{ext})	0.0652
x_6 (T)	0.0956
x_7 (P)	0.0711
x_8 (q)	0.0340
x_9 (τ)	0.2072
x_{10} (u_p)	0.4327
x_{11} (t_{lecho})	0.7834

La matriz de datos del modelo presenta valores para el coeficiente de incremento de la varianza inferiores a 5 lo que indica la no existencia de colinealidad entre las variables. Por otro lado, el número de condicionamiento (κ) es 68 que también indica la no existencia de colinealidad.

Para medir el grado de ajuste de los datos se han utilizado tres parámetros diferentes.

Coeficiente de correlación corregido. ($R_{corr.}^2$)

Resulta más adecuado que el coeficiente de correlación, R^2 .

$$R_{corr.}^2 = 1 - (1 - R^2) \left(\frac{n-1}{n-p} \right) \quad [3-25]$$

En dónde p, es el número de parámetros y n es el número de datos utilizado en el modelo.

Suma de los cuadrados de regresión predichos (PRESS).

Esta técnica se basa en eliminar uno de los puntos experimentales, calculándose el modelo sin dicho punto y posteriormente se estima el residuo de dicho punto con el modelo obtenido anteriormente. Este proceso se repite para cada punto experimental. Finalmente, se suman todos los residuos y aquel modelo con el menor valor para el PRESS se toma como el más adecuado.

Variabilidad predicha (Q^2).

Representa la fracción total de variación de la respuesta que puede ser predicha por el modelo. Una pequeña desviación entre los residuos reales y los predichos implicará un valor bajo de PRESS y un valor alto para la variación predicha. El valor de SS_T representa la suma de los cuadrados totales de los datos.

$$Q^2 = \frac{SS_T - \text{PRESS}}{SS_T} \quad [3-26]$$

En la Tabla 3.23 se indican valores para los coeficientes R^2 y Q^2 .

Tabla 3.23. Valores comparativos de R^2 y Q^2 [14].

Tipo de dato	R^2	Q^2
Químicos	Aceptable > 0.8	Aceptable > 0.5 Excelente >0.8
Biológicos	Aceptable > 0.7	Aceptable > 0.5

El número de variables que constituye el modelo es muy elevado y por ello debe buscarse un modelo con el menor número de variables pero que al mismo tiempo no pierda capacidad de predicción. Por tanto debe aplicarse una

técnica iterativa que en cada paso elimine la variable que menor importancia tenga para explicar los datos.

Para seleccionar que variables se eliminan del modelo se hará uso de la técnica de eliminación basada en la importancia de los predictores, definida ésta como [15]:

$$\phi_i = \frac{|b_i| \cdot s_i}{\sum_{i=1}^k |b_i| \cdot s_i} \quad [3-27]$$

En donde b_i es el valor del coeficiente de regresión y s_i es la desviación estándar asociada al parámetro i . Un pequeño valor de $|b_i| s_i$ indica que el intervalo de contribución de la variable de predicción a la respuesta es pequeño. Después de cada ciclo la variable con el mínimo valor de ϕ_i se elimina y el modelo se calcula de nuevo con las restantes variables. Al mismo tiempo, en cada ciclo se calculan las variables que miden el grado de ajuste (R^2 , R^2_{correg} , PRESS, Q^2).

Los coeficientes del modelo completo se dan en la siguiente ecuación que se ha obtenido por regresión de mínimos cuadrados ordinaria:

$$R(\%) = 49.39 - 6.02x_1 + 6.58x_2 - 5.95x_3 - 0.45x_4 - 0.12x_5 + 0.01x_6 + 0.72x_7 - 1.19x_8 - 0.13x_9 + 2.52x_{10} + 6.04x_{11} \quad [3-29]$$

Los parámetros del grado de ajuste se indican en la Tabla 3.24. El análisis de los residuos normalizados se indica en la Figura 3.28, en la cual se observa que los datos presentan para el dato número 7 un valor que corresponde a -2,7 veces la desviación estándar de los residuos.

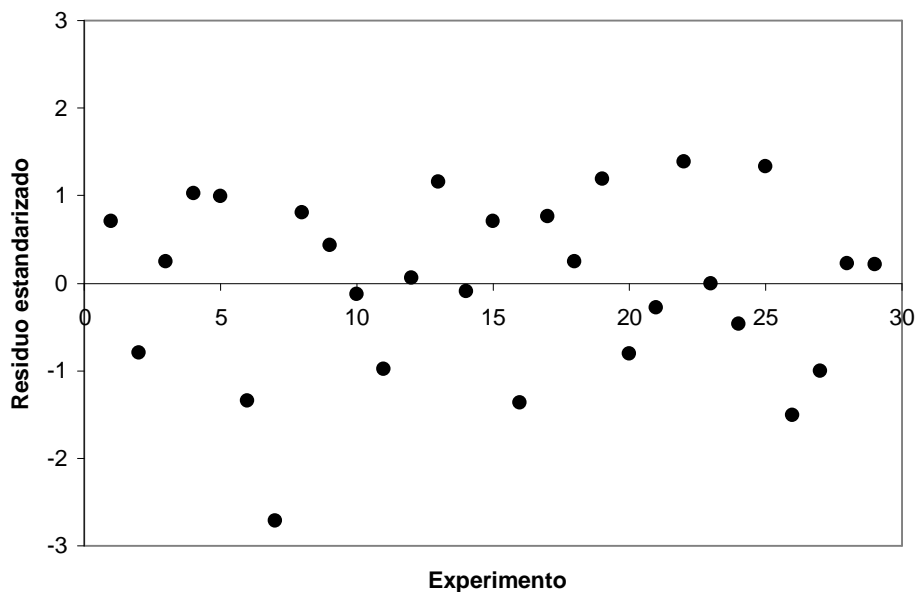


Figura 3.27. Residuos asociados a la regresión lineal (OLS).

El valor con residuo -2.7 se ha eliminado del conjunto de datos y se ha realizado un proceso de reducción de variables hacia atrás tal y como se indicó anteriormente. En las Figuras 3.29 y 3.30 se observa que en la iteración 7 se alcanza un mínimo para el valor de PRESS y un máximo para Q^2 . Por su parte los valores de R^2 y R^2_{correg} mantienen un valor aproximadamente constante y después de la iteración 7 disminuyen rápidamente.

Tabla 3.24. Resultados parciales para la reducción de la dimensionalidad del modelo de rendimiento.

Iteración	PRESS	Q^2	R^2	R^2_{correg}	Coeficientes											
					b_0	b_1	b_2	b_3	b_4	b_5	b_6	b_7	b_8	b_9	b_{10}	b_{11}
0	395.8	0.734	0.958	0.929	b_0	b_1	b_2	b_3	b_4	b_5	b_6	b_7	b_8	b_9	b_{10}	b_{11}
1	321.6	0.784	0.958	0.933	b_0	b_1	b_2	b_3	b_4	b_5		b_7	b_8	b_9	b_{10}	b_{11}
2	265.2	0.822	0.958	0.937	b_0	b_1	b_2	b_3	b_4			b_7	b_8	b_9	b_{10}	b_{11}
3	327.0	0.780	0.946	0.924	b_0	b_1	b_2	b_3	b_4				b_8	b_9	b_{10}	b_{11}
4	204.7	0.862	0.946	0.927	b_0	b_1	b_2	b_3	b_4				b_8		b_{10}	b_{11}
5	182.6	0.877	0.946	0.931	b_0	b_1	b_2	b_3	b_4						b_{10}	b_{11}
6	180.9	0.878	0.927	0.911	b_0	b_1	b_2	b_3	b_4							b_{11}
7	166.1	0.888	0.927	0.915	b_0	b_1	b_2	b_3								b_{11}
8	1130.6	0.240	0.455	0.387	b_0	b_1		b_3								b_{11}
9	1559.5	0.048	0.159	0.092	b_0	b_1										b_{11}

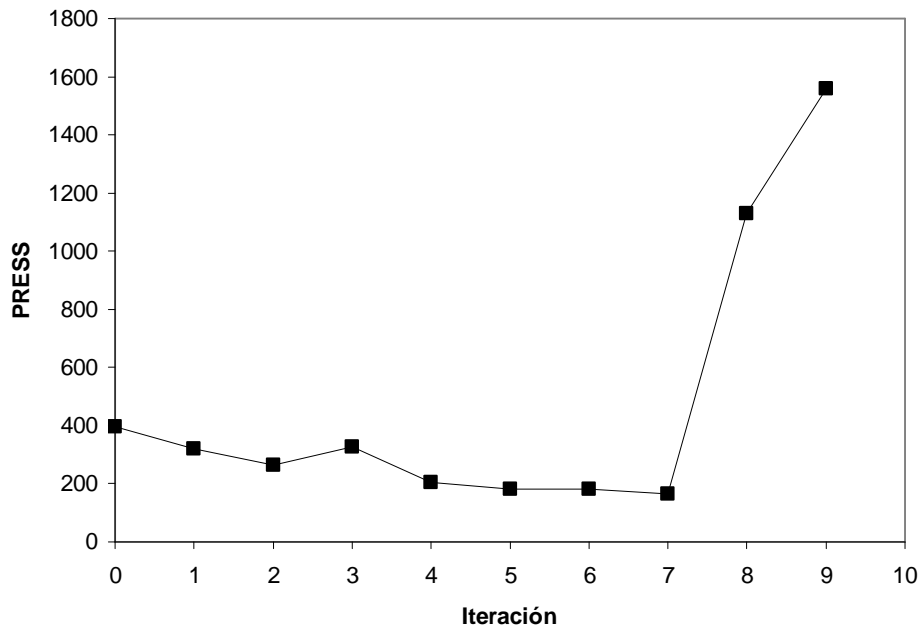


Figura 3.28. Variación de PRESS con la variable eliminada del modelo de rendimiento.

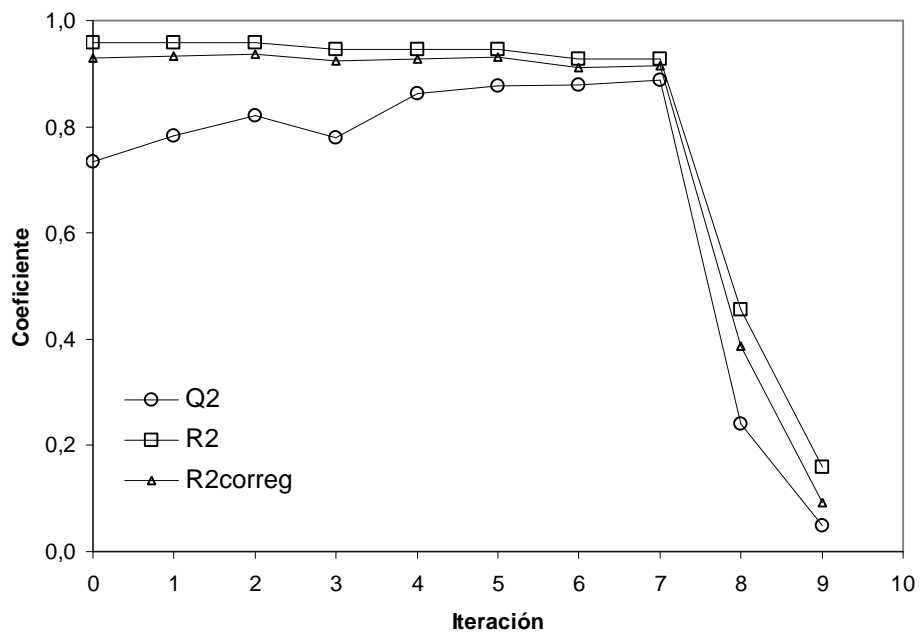


Figura 3.29. Coeficientes de ajuste como una función de la variable eliminada del modelo de rendimiento.

Los coeficientes del modelo final se indican en la Tabla 3.25 y en la Ecuación [3-29]. El modelo indica que la masa de partículas (o altura de lecho)

y la fracción de huecos actúan de forma negativa en el rendimiento de la extracción. Mientras que el diámetro de partícula y el tiempo de residencia en el lecho tienen un efecto positivo sobre la extracción.

Tabla 3.25. Coeficientes del modelo final de regresión para el rendimiento de la extracción.

Coeficientes	
b_0 (Constante)	49,14 (0,85)*
b_1 (m_p)	-5,74 (2,73)
b_2 (d_p)	6,43 (1,09)
b_3 (ϵ)	-7,28 (1,03)
b_{11} (t_{lecho})	6,01 (2,75)

* Los valores entre paréntesis corresponden al valor del intervalo para el 95% de confianza.

$$R = 49.14 - 5.74 \cdot x_{mp} + 6.43 \cdot x_{dp} - 7.28 \cdot x_{\epsilon} + 6.01 \cdot x_{tlecho} \quad [3-29]$$

El aumento de la masa de partículas en el lecho, o la altura del lecho, produce una disminución del rendimiento. Este comportamiento está motivado por el incremento de la dispersión en el lecho al aumentar la longitud del mismo y a una mala distribución del fluido en el lecho. Aunque este fenómeno debería mejorar al disminuir el tamaño de partícula ocurre que esta variable, d_p , afecta al rendimiento de la extracción de forma positiva: el rendimiento aumenta al aumentar el tamaño de partícula. Este comportamiento estaría motivado por un aumento del contenido de materia orgánica inicial en las partículas.

La fracción de huecos tiene un efecto negativo sobre el rendimiento, este efecto estaría relacionado con la dispersión en el lecho: mayores fracciones de huecos generan una mayor dispersión y por tanto un peor contacto entre el fluido y el sólido.

El tiempo de residencia del fluido en el lecho tiene un efecto positivo sobre el rendimiento de la extracción. Para este comportamiento se ha encontrado la siguiente justificación. Puede ocurrir que la mezcla de productos de extracción (bitumen) más concentrada para tiempos de residencia largos presente unas mejores características de extracción. Será necesario realizar

más experimentos modificando el intervalo de tiempos de residencia del disolvente de extracción.

Los datos para el modelo propuesto se han contrastado con los resultados obtenidos por medio de un análisis robusto de los datos [16]. El análisis robusto permite eliminar posibles valores anómalos en los datos, para lo cual se realiza una ponderación de los residuos de acuerdo con los métodos propuestos por Hueber y Tukey [16]. En ambos casos, se asigna diferente importancia a los residuos dependiendo de su valor.

La función de peso de Hueber establece:

$$w_i = 1 \quad \text{si } |r_i| \leq c$$

[3-30]

$$w_i = \frac{c}{|r_i|} \quad \text{si } |r_i| > c$$

en dónde c es una constante de libre elección y w_i es el peso asignado al residuo.

Por su parte, la función de peso de Tukey establece los siguientes valores para la ponderación:

$$w_i = \frac{(d^2 - r_i^2)^2}{d^4} \quad \text{si } |r_i| < d$$

[3-31]

$$w_i = 0 \quad \text{si } |r_i| > d$$

en dónde $d > 0$ es una constante de corte, a libre elección por parte del usuario. En la Figura 3.30 se muestran los valores de ponderación para las

funciones de Tukey y Hueber para diferentes valores de c y d como una función del residuo estandarizado.

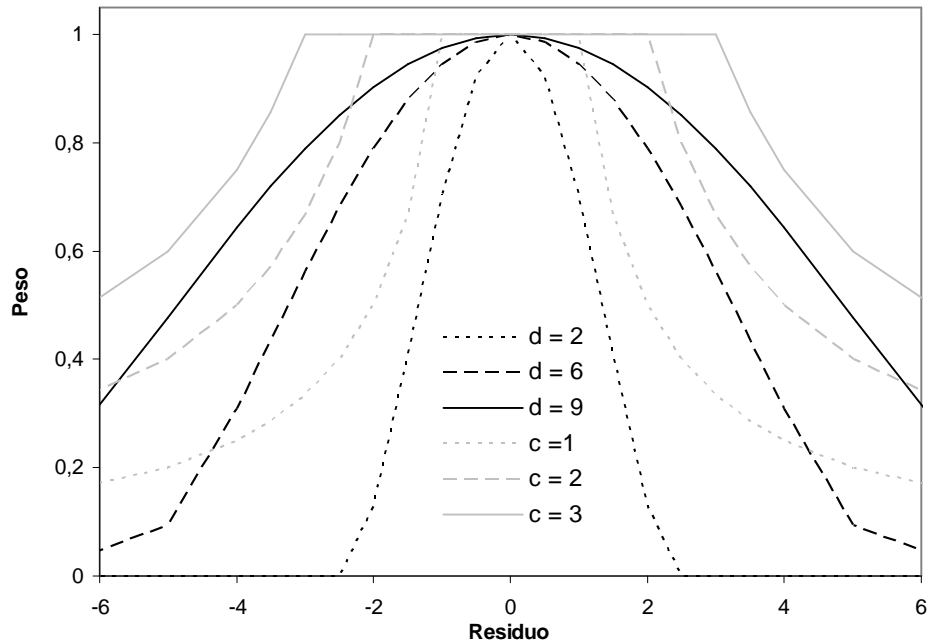


Figura. 3.30. Ponderación de los residuos de acuerdo con la función de peso de Hueber (línea gris) y de acuerdo con la función de peso de Tukey (línea negra).

Los resultados de los diferentes ajustes utilizando métodos robustos se indican en la Tabla 3.26.

Tabla 3.26. Ajuste del modelo completo utilizando un análisis robusto de los datos.

	OLS	Hueber(c=1.5)	Hueber(c=2.5)	Tukey(d = 6)	Tukey(d = 9)
Constante	49,39	49,78	49,45	50,23	49,45
x ₁	-6,02	-4,72	-6,24	-2,44	-6,12
x ₂	6,58	7,85	6,56	13,93	6,65
x ₃	-5,95	-6,76	-5,98	-10,79	-6,03
x ₄	-0,45	-0,89	-0,29	-6,20	-0,39
x ₅	-0,12	-0,14	-0,10	0,06	-0,11
x ₆	0,01	-0,27	0,00	-0,48	0,00
x ₇	0,72	0,74	0,83	0,39	0,79
x ₈	-1,19	-1,94	-1,16	-2,94	-1,18
x ₉	-0,13	-0,56	-0,02	-1,48	-0,07
x ₁₀	2,52	2,56	2,51	2,66	2,51
x ₁₁	6,04	4,87	6,20	2,97	6,10

En la Tabla 3.27 se indican los valores de los residuos y pesos asociados a cada uno de los ajustes indicados.

Tabla 3.27. Residuos (r) y pesos (w) asociados a cada uno de los datos.

	OLS	Hueber(c=1.5)		Hueber(c=2.5)		Tukey (d = 6)		Tukey (d = 9)	
	r	r	w	r	w	r	w	r	w
1	0,70	0,50	1,00	1,09	1,00	-0,02	1,00	1,10	0,99
2	-0,79	-0,76	1,00	-1,44	1,00	-0,04	0,99	-1,42	0,98
3	0,25	0,42	1,00	0,50	1,00	0,06	0,98	0,46	1,00
4	1,02	0,41	1,00	1,60	1,00	0,04	0,99	1,61	0,97
5	0,99	1,73	0,77	1,86	1,00	1,37	0,00	1,85	0,96
6	-1,35	-2,79	0,48	-2,59	1,00	-3,05	0,00	-2,58	0,93
7	-2,71	-6,27	0,21	-5,43	0,69	-6,18	0,00	-5,37	0,71
8	0,80	1,62	0,82	1,50	1,00	0,00	1,00	1,50	0,98
9	0,44	0,48	1,00	0,87	1,00	-0,09	0,95	0,82	0,99
10	-0,12	0,03	1,00	-0,27	1,00	0,37	0,33	-0,24	1,00
11	-0,98	-1,41	0,94	-1,79	1,00	-1,16	0,00	-1,78	0,97
12	0,06	0,06	1,00	0,16	1,00	-0,23	0,69	0,15	1,00
13	1,16	0,71	1,00	1,90	1,00	-0,02	1,00	1,91	0,96
14	-0,09	-0,17	1,00	-0,25	1,00	0,08	0,99	-0,21	1,00
15	0,71	0,97	1,00	1,33	1,00	0,09	0,95	1,30	0,98
16	-1,36	-4,73	0,28	-2,60	1,00	-6,93	0,00	-2,67	0,92
17	0,76	1,24	1,00	1,60	1,00	0,12	0,91	1,55	0,97
18	0,24	0,23	1,00	0,47	1,00	-0,05	0,98	0,44	1,00
19	1,19	1,04	1,00	1,77	1,00	1,43	0,00	1,84	0,96
20	-0,80	-1,62	0,82	-1,50	1,00	-4,12	0,00	-1,50	0,98
21	-0,29	-0,76	1,00	-0,58	1,00	-1,09	0,00	-0,59	1,00
22	1,39	2,45	0,54	2,47	1,00	2,71	0,00	2,51	0,93
23	-0,01	0,18	1,00	-0,10	1,00	-0,07	0,97	-0,05	1,00
24	-0,47	-0,89	1,00	-0,75	1,00	-1,41	0,00	-0,78	0,99
25	1,34	1,11	1,00	2,36	1,00	-0,01	1,00	2,38	0,94
26	-1,51	-4,36	0,31	-2,71	1,00	-6,09	0,00	-2,78	0,92
27	-1,00	-1,25	1,00	-1,95	1,00	0,02	1,00	-1,91	0,96
28	0,22	0,07	1,00	0,34	1,00	-0,02	1,00	0,33	1,00
29	0,21	0,38	1,00	0,48	1,00	-0,03	0,99	0,43	1,00

Comparando los datos para los coeficientes de la Tabla 3.25 y 3.26 se observa que los coeficientes obtenidos son similares. Obsérvese en la Tabla 3.27 los menores pesos aplicados a los residuos más grandes, esto convierte a los métodos de regresión robusta en una buena técnica para eliminar conjuntos de datos poblados con datos anómalos.

El mismo procedimiento utilizado con el rendimiento se ha seguido con el modelo correspondiente al contenido de materia orgánica al final de la extracción (OI_f). Los coeficientes del modelo [3-23] después de aplicar una correlación de mínimos cuadrados ordinaria:

$$OI_f (kg / kg) = 0.145 + 0.012x_1 + 0.029x_2 - 0.011x_3 - 0.011x_4 - 0.007x_5 + 0.009x_6 + 0.001x_7 + 0.005x_8 - 0.008x_9 - 0.008x_{10} - 0.019x_{11}$$

[3-32]

En la Figura 3.36 se indican los valores de los residuos asociados a la anterior ecuación.

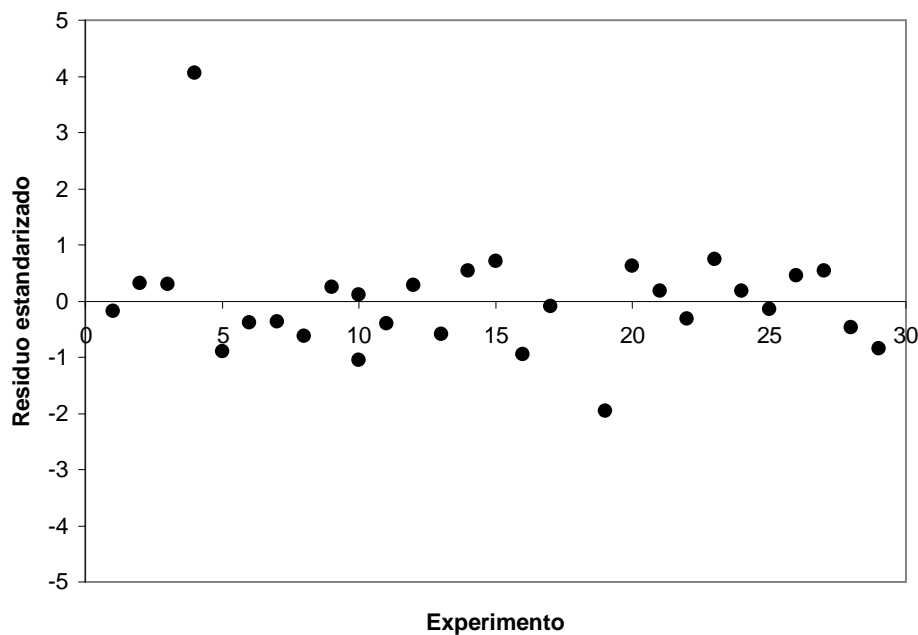


Figura 3.31. Residuos asociados a los datos experimentales.

Los valores de los residuos 4 y el 19 presentan valores de 4.05 y -1.95 respectivamente, lo que indicaría la presencia de dos posibles datos anómalos. Dichos valores anómalos se han eliminado del modelo. Siguiendo el procedimiento anteriormente indicado, al modelo inicial se le ha reducido en

dimensionalidad hasta encontrar el modelo que mejor se ajusta a los datos. Los resultados del anterior análisis se muestran en la Tabla 3.28.

Tabla 3.28. Resultados parciales para la reducción de la dimensionalidad del modelo de contenido de materia orgánica al final de la extracción.

It.	PRESS	Q ²	R ²	R ² _{corr}	Coeficientes											
					b ₀	b ₁	b ₂	b ₃	b ₄	b ₅	b ₆	b ₇	b ₈	b ₉	b ₁₀	b ₁₁
0	0,0046	-0,976	0,718	0,511	b ₀	b ₁	b ₂	b ₃	b ₄	b ₅	b ₆	b ₇	b ₈	b ₉	b ₁₀	b ₁₁
1	0,0030	-0,320	0,718	0,542	b ₀	b ₁	b ₂	b ₃	b ₄	b ₅	b ₆	b ₇	b ₈		b ₁₀	b ₁₁
2	0,0027	-0,176	0,717	0,567	b ₀	b ₁	b ₂	b ₃	b ₄	b ₅	b ₆		b ₈		b ₁₀	b ₁₁
3	0,0025	-0,063	0,712	0,584	b ₀	b ₁	b ₂	b ₃	b ₄		b ₆		b ₈		b ₁₀	b ₁₁
4	0,0023	0,010	0,709	0,601	b ₀	b ₁	b ₂	b ₃	b ₄				b ₈		b ₁₀	b ₁₁
5	0,0022	0,054	0,709	0,621	b ₀	b ₁	b ₂		b ₄				b ₈		b ₁₀	b ₁₁
6	0,0017	0,255	0,697	0,625	b ₀	b ₁	b ₂						b ₈		b ₁₀	b ₁₁
7	0,0013	0,439	0,696	0,640	b₀	b₁	b₂								b₁₀	b₁₁
8	0,0014	0,375	0,573	0,517	b ₀	b ₁	b ₂									b ₁₁
9	0,0027	-0,159	0,096	0,021	b ₀	b ₁									b ₁₀	b ₁₁

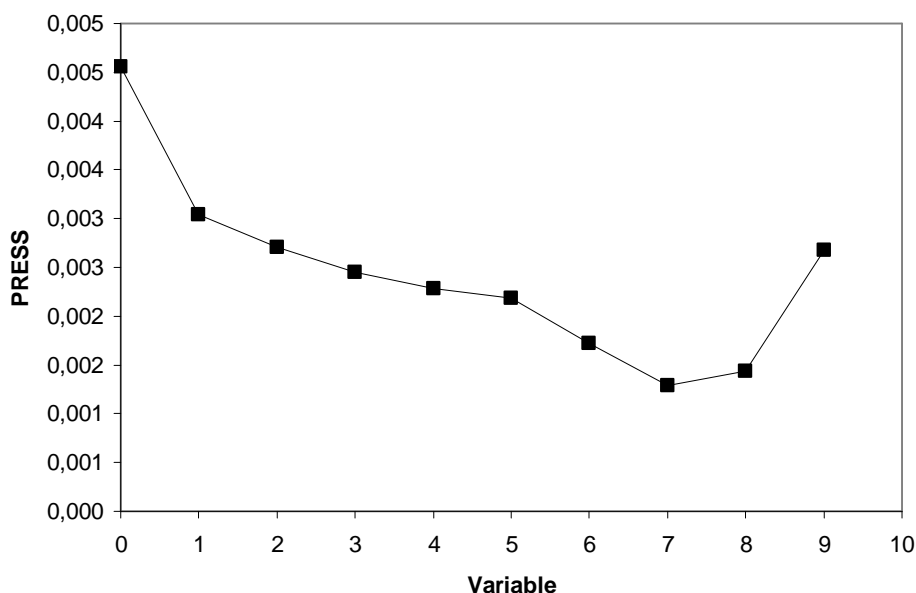


Figura 3.32. Dependencia de PRESS con la variable eliminada del modelo de contenido de materia orgánica al final de la extracción.

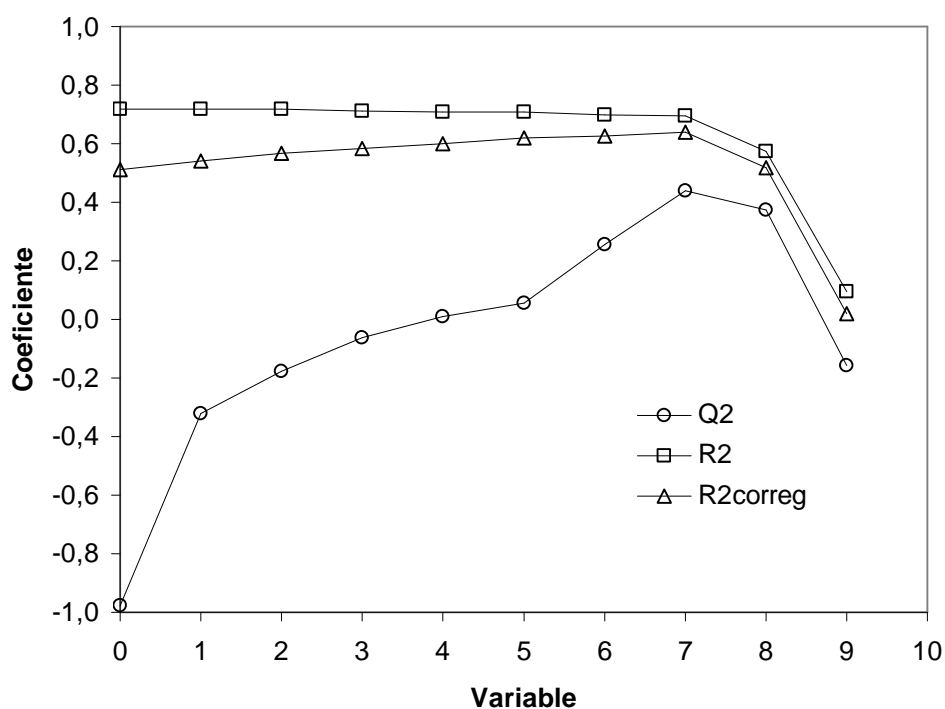


Figura 3.33. Coeficiente de ajuste como una función de la variable eliminada en el modelo de contenido de materia orgánica.

De acuerdo con los resultados obtenidos en los apartados anteriores los coeficientes que mejor describen el modelo se indican en la Tabla 3.29 y por medio de la Ecuación 3.33.

Tabla 3.29. Coeficientes para el modelo final de regresión para el contenido de materia orgánica (Ol_f).

Coeficientes	
b_0 (Constante)	0,140 (0,002)*
b_1 (m_p)	0,014 (0,007)
b_2 (d_p)	0,006 (0,003)
b_{10} (u_p)	-0,003 (0,002)
b_{11} (t_{lecho})	-0,015 (0,007)

* Los valores entre paréntesis corresponden al valor del intervalo para el 95% de confianza.

$$OI_f = 0.140 + 0.014 \cdot x_{mp} + 0.006 \cdot x_{dp} - 0.003 \cdot x_{up} - 0.015 \cdot x_{lecho} \quad [3-33]$$

El análisis de regresión indica que el contenido de materia orgánica en las pizarras al final de la extracción aumenta al aumentar la altura del lecho (masa de partículas). Esto implica que existe una mala distribución del fluido en el lecho, y los efectos de la dispersión aumentan al aumentar la altura de lecho. Esto trae consigo que no se recupere de forma uniforme el bitumen que se va generando como consecuencia de la ruptura térmica y que las reacciones secundarias de recombinación disminuyen la cantidad recuperada.

Al aumentar el diámetro de partícula aumenta el contenido de materia orgánica residual al final de la extracción. Este comportamiento encuentra su explicación en dos posibles causas. Por un lado, las partículas más grandes presentan un mayor contenido de materia orgánica lo que implica que para un mismo tiempo de extracción aquellas partículas que tengan un mayor contenido inicial de materia orgánica tendrán contenidos superiores al final de la extracción. Por otro lado la resistencia a la transferencia de materia es superior para las partículas más grandes, lo que implica mayores concentraciones de materia orgánica en la partícula al final de la extracción.

La velocidad del fluido en el espacio entre partículas influye negativamente sobre el contenido de materia orgánica al final de la extracción. Esto implica que al aumentar la velocidad del fluido disminuye el contenido de materia orgánica residual. Este comportamiento se puede justificar por una mejora en el coeficiente de transferencia externo de la partícula, el cual disminuiría el efecto de las reacciones de recombinación en el interior de la partícula. Este efecto debe tomarse con cautela por que el valor del intervalo de confianza del coeficiente esta muy próximo a cero.

Un aumento del tiempo de residencia implica una disminución del contenido de materia orgánica residual en el mineral. Como se observó anteriormente para el caso del rendimiento (R), el incremento de la capacidad

para extraer de la mezcla se apunta como una posible causa de este comportamiento.

Los datos del contenido de materia orgánica al final de la extracción se han sometido a un análisis de regresión robusto. Los valores de los coeficientes de regresión robusta se indican en la Tabla 3.30.

Tabla 3.30. Ajuste del modelo completo utilizando un análisis robusto de los datos.

	OLS	Hueber(c=1.5)	Hueber(c=2.5)	Tukey(d=6)	Tukey(d=9)
Const.	0,145	0,140	0,140	0,137	0,139
x ₁	0,012	0,015	0,015	0,006	0,017
x ₂	0,029	0,007	0,008	-0,001	0,004
x ₃	-0,011	-0,001	-0,001	0,006	0,001
x ₄	-0,011	0,000	-0,001	0,006	0,000
x ₅	-0,007	-0,001	-0,001	0,001	0,000
x ₆	0,009	0,001	0,001	0,002	0,000
x ₇	0,001	-0,001	-0,001	-0,001	-0,002
x ₈	0,005	0,003	0,003	0,008	0,003
x ₉	-0,008	-0,001	-0,001	0,004	-0,001
x ₁₀	-0,008	-0,006	-0,007	-0,008	-0,007
x ₁₁	-0,019	-0,016	-0,017	-0,008	-0,017

El análisis de los resultados de la Tabla 3.30 indica que los coeficientes más importantes en la mayoría de los casos de regresión robusta corresponden a los coeficientes asociados a (m_p , d_p , u_p y t_{lecho}). Estos son los mismos coeficientes que se obtuvieron en la Ecuación [3-33]. En la Tabla 3.31 se muestran los residuos asociados al análisis de regresión robusto.

Tabla 3.31. Residuos y pesos asociados a cada uno de los datos experimentales.

	OLS		Hueber(c=1.5)		Hueber(c=2.5)		Tukey (d = 6)		Tukey (d = 9)	
	r		r	w	r	w	r	w	r	w
1	-0,004		-0,004	1,00	-0,004	1,00	0,000	1,00	-0,003	0,99
2	0,007		0,004	1,00	0,004	1,00	0,000	1,00	0,004	0,98
3	0,006		0,001	1,00	0,001	1,00	-0,002	0,95	0,000	1,00
4	0,089		0,137	0,04	0,135	0,07	0,156	0,00	0,145	0,00
5	-0,020		-0,007	0,85	-0,007	1,00	-0,003	0,84	-0,006	0,95
6	-0,008		0,001	1,00	0,001	1,00	0,003	0,88	0,003	0,99
7	-0,008		0,013	0,44	0,013	0,76	0,025	0,00	0,019	0,51
8	-0,014		-0,005	1,00	-0,006	1,00	-0,004	0,76	-0,004	0,97
9	0,005		0,000	1,00	0,000	1,00	0,000	1,00	-0,001	1,00
10	0,003		0,001	1,00	0,001	1,00	-0,001	0,98	0,001	1,00
11	-0,009		0,003	1,00	0,003	1,00	0,003	0,78	0,005	0,97
12	0,006		0,000	1,00	0,001	1,00	0,001	0,98	-0,001	1,00
13	-0,013		-0,010	0,56	-0,010	1,00	0,001	0,98	-0,007	0,91
14	0,012		0,001	1,00	0,003	1,00	0,001	0,96	0,002	0,99
15	0,016		-0,001	1,00	0,000	1,00	-0,003	0,84	-0,002	0,99
16	-0,021		0,004	1,00	0,004	1,00	0,025	0,00	0,008	0,90
17	-0,002		-0,004	1,00	-0,004	1,00	-0,002	0,94	-0,005	0,95
18	-0,023		-0,003	1,00	-0,004	1,00	0,000	1,00	-0,002	1,00
19	-0,043		-0,014	0,41	-0,015	0,65	-0,001	0,97	-0,008	0,90
20	0,014		0,005	1,00	0,006	1,00	0,004	0,76	0,004	0,97
21	0,004		0,002	1,00	0,003	1,00	0,002	0,95	0,003	0,99
22	-0,007		-0,007	0,86	-0,006	1,00	-0,005	0,60	-0,006	0,95
23	0,016		0,024	1,00	0,003	1,00	-0,002	0,90	0,002	1,00
24	0,004		0,002	1,00	0,002	1,00	0,004	0,75	0,001	1,00
25	-0,003		-0,005	1,00	-0,006	1,00	0,000	1,00	-0,006	0,95
26	0,010		0,008	0,69	0,007	1,00	0,017	0,00	0,007	0,93
27	0,012		0,005	1,00	0,006	1,00	0,001	0,98	0,006	0,95
28	-0,010		-0,002	1,00	-0,003	1,00	0,001	0,98	-0,002	1,00
29	-0,018		-0,003	1,00	-0,004	1,00	0,000	1,00	-0,002	0,99

El análisis del modelo de la relación de materia orgánica a materia inorgánica depende de la masa de partículas, del diámetro de partícula, de la velocidad en el espacio entre partículas y del tiempo de residencia del fluido en el lecho.

Los modelos anteriores son interesantes en tanto que proporcionan la mejor descripción de los datos. Pero desde el punto de vista práctico sería

deseable un modelo que proporcione el rendimiento de la extracción como una función de variables características del mineral y no dependientes del tamaño de partícula o la altura de lecho. Se va a buscar un modelo para el rendimiento basado en el contenido de materia orgánica inicial en el mineral. Los mejores datos para los coeficientes del modelo lineal se indican en la Tabla 3.32 y los resultados se ilustran en la Figura 3.34.

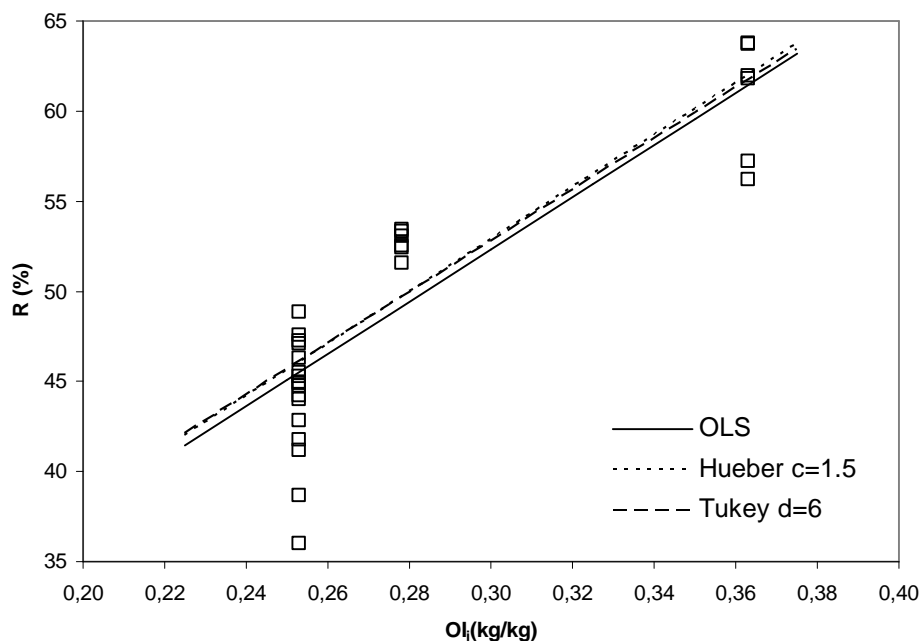


Figura 3.34. Rendimiento de la extracción como una función del contenido de materia orgánica inicial (OI_i).

Tabla 3.32 Coeficientes del modelo de rendimiento como función del contenido de materia orgánica inicial.

	Hueber		Tukey		
	$c = 1.5$	$c = 2.5$	$d = 6$	$d = 9$	OLS
b_0	8.89 (1.19)	9.76 (1.19)	10.21 (1.19)	9.45 (1.20)	8.89
$b_1 (OI_i)$	144.78 (4.21)	142.32 (4.21)	142.01 (4.21)	143.51 (4.21)	144.78

Coeficientes calculados sin normalizar los datos. (Intervalo de confianza).

Una función que permitiría predecir los tiempos medios de residencia se indica a continuación:

$$t_{med} = f(d_p, \varepsilon, T) \quad [3-33]$$

Para predecir la dependencia se ha considerado un modelo lineal para las variables:

$$t_{med} = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 \quad [3-34]$$

Aplicando los métodos anteriormente descritos para la reducción del número de variables en el modelo se obtienen los resultados de la Tabla 3.33 y Tabla 3.34.

Tabla 3.33. Coeficientes del modelo de tiempo medio de las cinéticas de extracción.

Iter.	PRESS	Q ²	R ²	R ² _{adj}	Constantes			
					b ₀	b ₁	b ₂	b ₃
0	5140,5	0,114	0,715	0,629	b ₀	b ₁	b ₂	b ₃
1	5049,7	0,129	0,706	0,653	b ₀	b ₁	b ₂	
2	3782,1	0,348	0,605	0,572	b₀	b₁		

Tabla 3.34. Coeficientes del modelo de tiempo medio de las cinéticas de extracción.

	Hueber	c = 2.5	Tukey	d= 9	OLS
	c =1.5		d = 6		
b ₀	196.45 (0.67)	193.04 (0.67)	200.6 (0.67)	199.97 (0.67)	184.26
b ₁ (d _p)	4.06 (0.10)	5.03 (0.10)	4.03 (0.10)	4.01 (0.10)	6.21

Coeficientes calculados sin normalizar los datos. (Intervalo de confianza).

El modelo de la Tabla 3.34 junto con los valores experimentales aparece representado en la Figura 3.35.

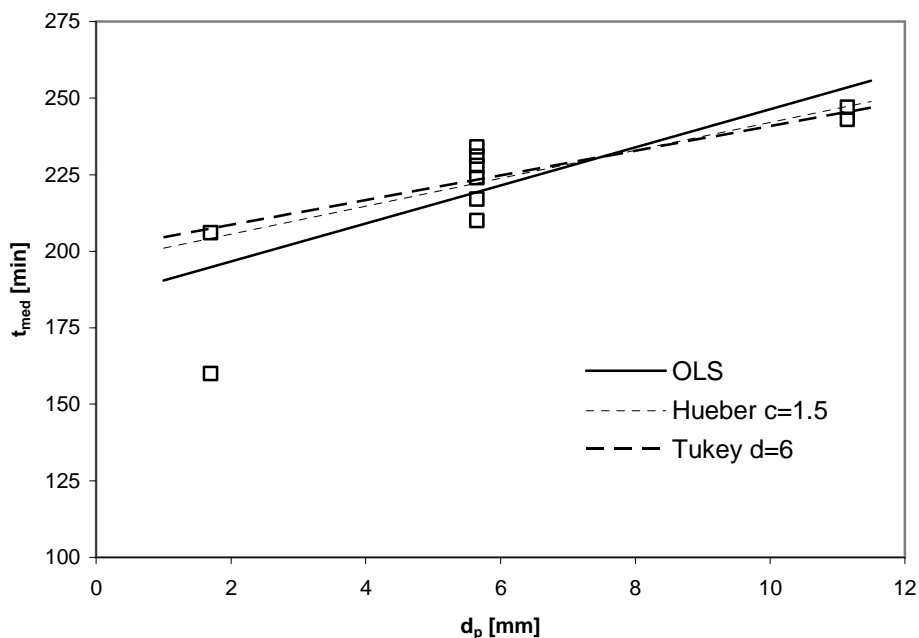


Figura 3.35. Tiempo medio de las cinéticas de extracción como una función del diámetro de partícula.

El análisis de los resultados muestra que el tiempo medio de las cinéticas de extracción depende del diámetro de partícula. Esto indica que el proceso de extracción está controlado por el tamaño de las partículas. En las partículas más grandes el bitumen necesita mucho más tiempo para difundir dentro del mineral. La temperatura media del lecho no presenta un efecto significativo, ni tampoco la fracción de huecos del lecho.

El área debajo de las curvas de absorción debe ser proporcional al contenido de materia orgánica que se ha extraído de las pizarras. Si se representa la materia orgánica extraída, como una función del tiempo, haciendo uso de la siguiente ecuación:

$$m_{extraida}(t) = \int_0^t q(t) \cdot C_{bitumen}(t) \cdot dt \quad [3-35]$$

Debe cumplirse la ley de Lambert-Beer:

$$C_{bitumen}(t) = \alpha \cdot Abs(t) \quad [3-36]$$

$$m_{extraida}(t) = \alpha \cdot \int_0^t q(t) \cdot Abs(t) \cdot dt \quad [3-37]$$

Por tanto, representando la masa extraída con respecto a la integral de la absorbancia se obtendría la constante de absorbancia para las extracciones.

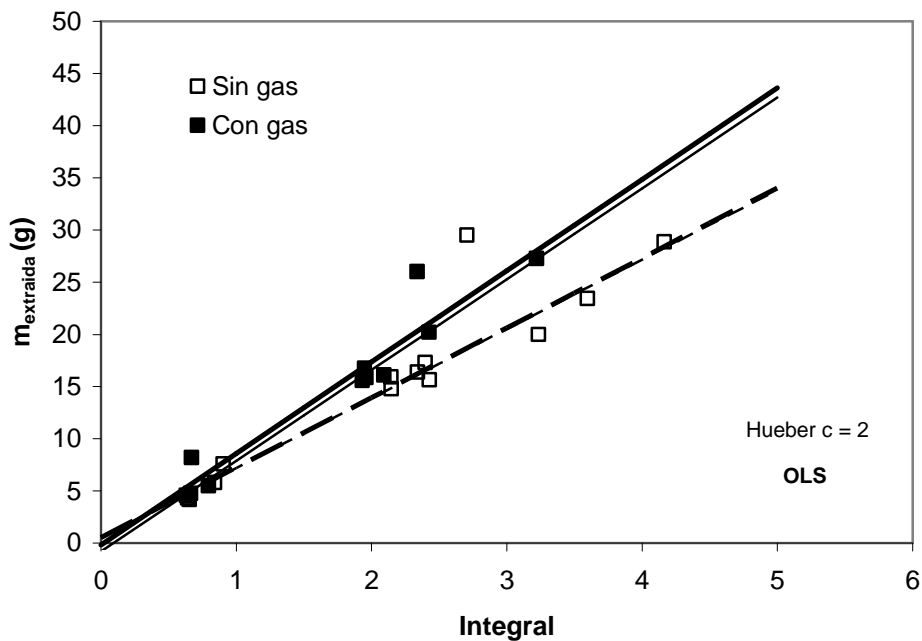


Figura 3.36. Correlación entre el bitumen extraído y la integral (tiempo evaluado en minutos y caudal en kg/h) con respecto al tiempo de la ecuación [3-37].

Los resultados de la Figura 3.36 indican que para una misma cantidad extraída los datos de las partículas con gas presentan una absorbancia mayor. Esta diferencia aumenta al aumentar la masa extraída. Esto implica, como era de esperar, que el contenido de volátiles aumenta al aumentar la masa de sólidos que se extrae. En la Tabla 3.35 se muestran los coeficientes asociados a las ecuaciones ilustradas en la Figura 3.36.

Tabla 3.35. Coeficientes asociados a la ecuación anterior para la absorbancia.

	Con gas		Sin gas	
	OLS	Hueber $c = 2$	OLS	Hueber $c = 2$
Constante	0.16 (2.34)	-0.81 (0.78)	0.57 (1.17)	0.53 (0.56)
Pendiente	8.20 (1.21)	8.70 (0.39)	6.56 (0.51)	6.66 (0.24)

Coeficientes calculados sin normalizar los datos. (Intervalo de confianza).

De los resultados obtenidos se justifica el hecho de que es necesaria la desgasificación de las partículas antes de llevar a cabo la extracción. Así se evita que las cinéticas seguidas por el método espectrofotométrico proporcionen concentraciones más grandes de lo que era de esperar.

3.3.2. Análisis de las características de transporte en el lecho fijo.

El proceso de extracción supercrítica del bitumen puede considerarse como un proceso de desorción en el que el proceso de descomposición térmica del kerogeno equivaldría al proceso físico de desorción. A continuación el bitumen tendría los mismos problemas de transporte que existen en las columnas de adsorción – desorción.

La altura equivalente de plato teórico es ampliamente utilizada en los procesos de adsorción-desorción para medir la eficiencia de un lecho fijo. La ecuación de van Deemter [17] relaciona la altura equivalente de plato teórico (HETP) con los efectos de difusión y adsorción – desorción en el lecho.

$$HETP = A + \frac{B}{u_0} + C \cdot u_0 \quad [3-38]$$

En dónde los términos A, B y C representan respectivamente el efecto de la dispersión axial en el lecho, la difusión molecular y el efecto combinado de la transferencia de materia en la película líquido-partícula, la difusión dentro de la partícula y los efectos de adsorción-desorción. La HETP esta directamente relacionada con los efectos de ruptura de las cinéticas de adsorción-desorción (breakthrough profile).

Un alto valor de HETP significa un lecho fijo poco eficiente, una forma de incrementar la eficiencia sería disminuyendo el tamaño de partícula, lo cual se hace muy frecuentemente en cromatografía.

Para poder comparar las cinéticas de extracción se utilizará el número de platos teóricos que constituyen la cinética de extracción. Para su cálculo se hace uso del primer y segundo momento que corresponden respectivamente al tiempo medio t_{med} y a la varianza σ^2 , definidas en las ecuaciones [3-7] y [3-8].

El número de platos correspondientes, N, es:

$$N = \frac{t_{med}^2}{\sigma^2} \quad [3-39]$$

Un lecho de altura L tendrá la correspondiente altura equivalente de plato teórico, HETP:

$$HETP = \frac{L}{N} = \frac{L \cdot \sigma^2}{t_{med}^2} \quad [3-40]$$

Existen cuatro factores que afectan al incremento de la altura equivalente de plato teórico y que son aditivos.

- La dispersión axial en el lecho.

- La transferencia de materia partícula-fluido.
- La difusión interna en la partícula.
- La reacción de descomposición del kerogeno en la partícula.

Todos los experimentos se han realizado en las mismas condiciones de presión y temperatura como se indicó en los apartados anteriores. Esto permite considerar las cinéticas de reacción como idénticas en todos los casos. El hecho de que las partículas presenten un diferente contenido de materia orgánica y que este depende del tamaño de partícula permitirá agrupar los datos experimentales en función del tamaño de partícula. De este modo se facilita el análisis de los datos.

En la Figura 3.38 y 3.39 se indican los valores de los números de platos calculados como una función de la longitud del lecho y del diámetro de partícula.

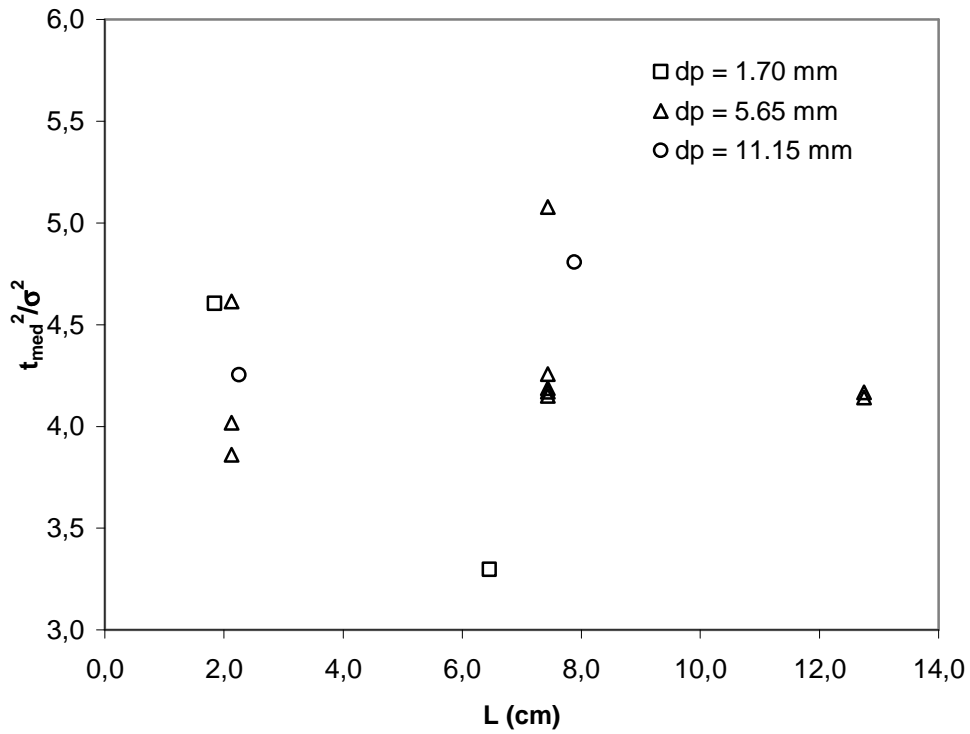


Figura 3.37. Número de equivalentes como una función de la altura del lecho.

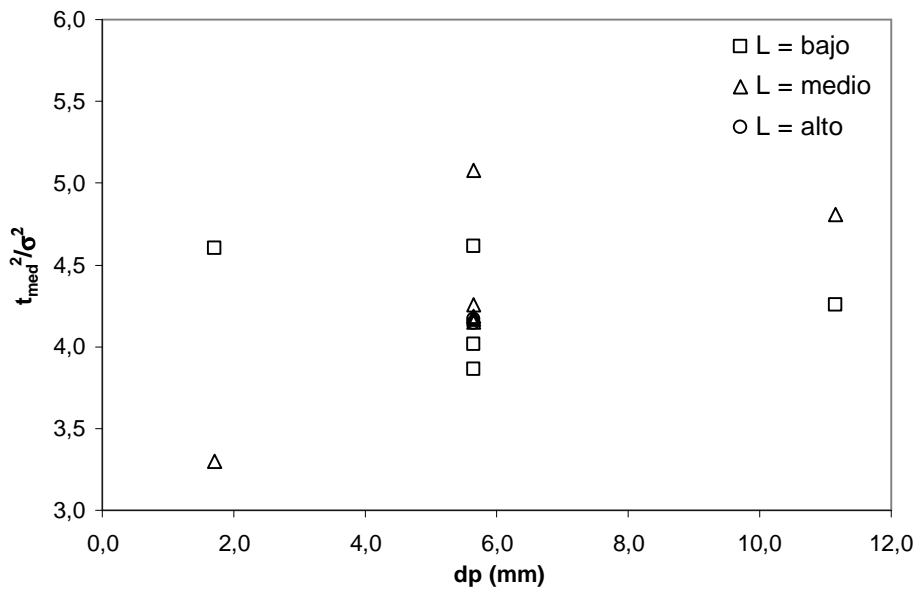


Figura 3.38. Número de equivalentes como una función del diámetro de partícula en el lecho.

Los datos de las Figuras 3.37 y 3.38 no indican la existencia de alguna dependencia en los datos ni con el diámetro de partícula ni con la altura de lecho.

En la Figura 3.39 se observa que la altura equivalente de plato teórico aumenta linealmente con la altura de lecho. Esto es debido a la proporcionalidad directa entre la HETP y la altura de lecho, ecuación [3-40].

En la Figura 3.40 se muestra el efecto del número de Reynolds sobre la HETP. En el intervalo de valores estudiados del número de Reynolds no influye en la HETP. Sólo el incremento en la altura de lecho produce un aumento en la HETP. Este comportamiento está de acuerdo con los datos suministrados por Smith [4] que indican que el número de Peclet axial no se modifica por encima de números de Reynolds superiores a 40 al aumentar la velocidad de flujo. Debe tenerse presente que la condición de flujo turbulento en un lecho fijo se alcanza a números de Reynolds próximos a 100. El número de Peclet está asociado con los fenómenos de dispersión en el lecho y viene definido como:

$$Pe = \frac{u_0 d_p}{D_a} \quad [3-41]$$

$$Re = \frac{\rho \cdot u_0 \cdot d_p}{\mu} \quad [3-42]$$

En donde u_0 es la velocidad superficial (valor medio sobre la sección de flujo), d_p es el diámetro de partícula y D_a representa el coeficiente de dispersión axial en el lecho.

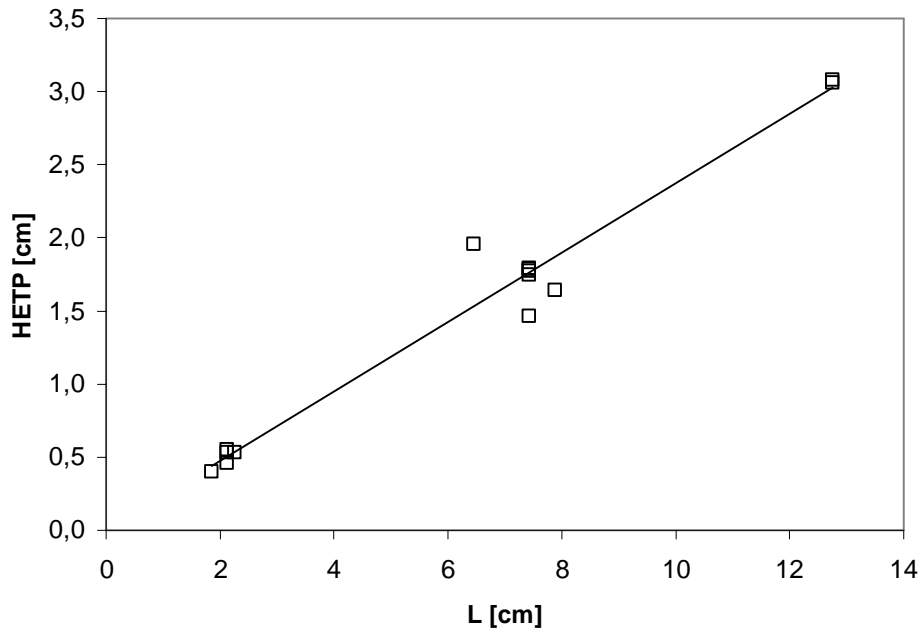


Figura 3.39. Efecto de la altura de lecho en la HETP.

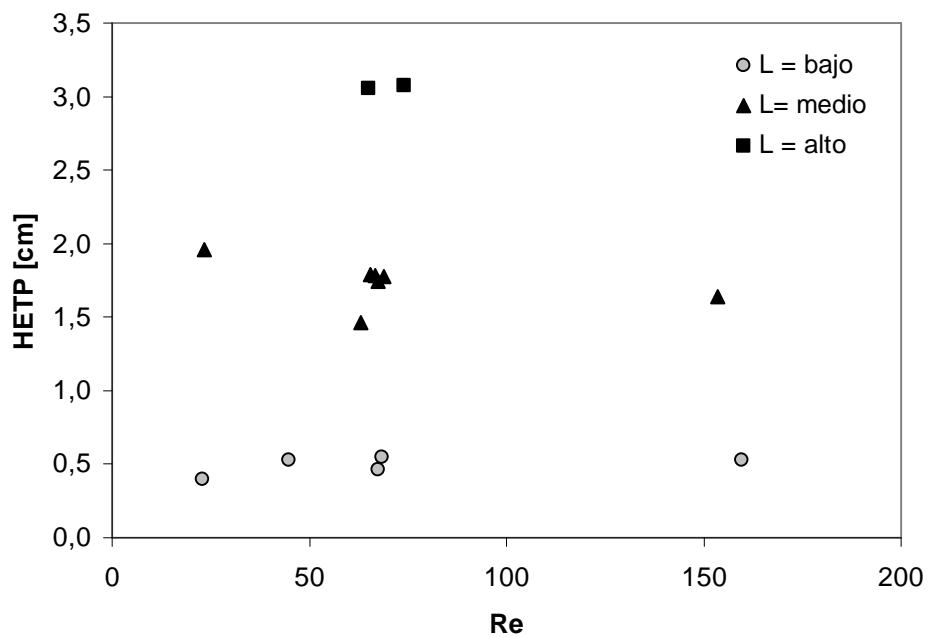


Figura 3.40. Efecto del número de Reynolds en la HETP.

En la Figura 3.42 se observa la dependencia de la HETP con la relación del diámetro de lecho al diámetro de partícula. Los resultados experimentales muestran que la relación D/d_p no influye en la HETP de los experimentos. Sin

embargo Smith [4] indica que los gradientes radiales son considerables para D/d_p inferiores a 30.

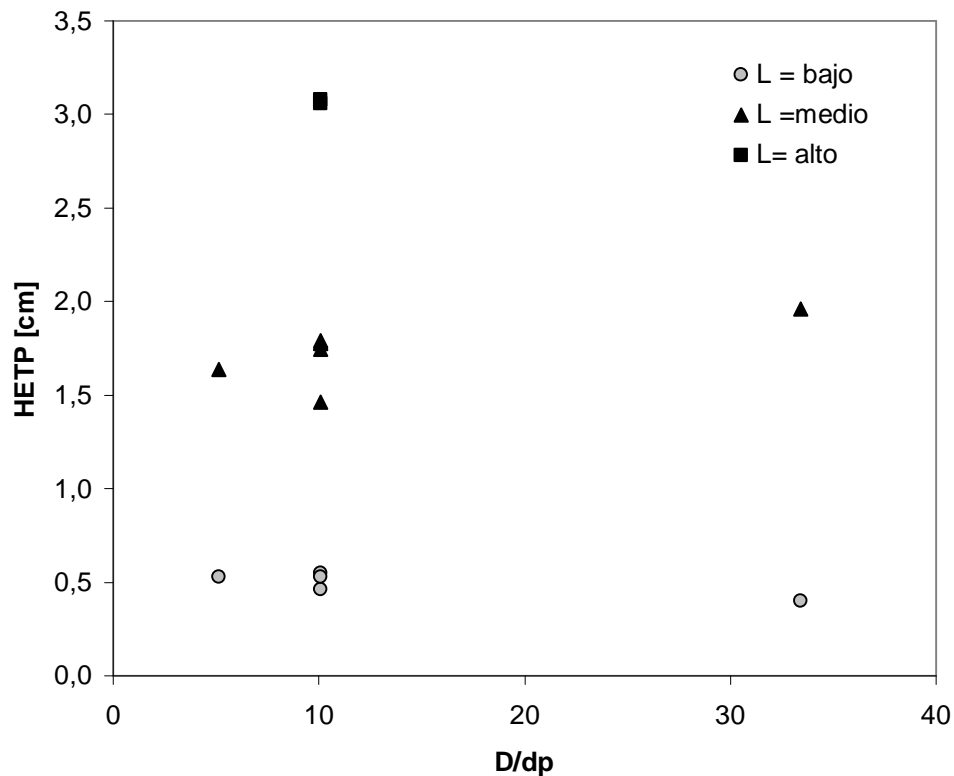


Figura 3.41. Efecto de la relación diámetro del lecho al diámetro de la partícula sobre la altura equivalente de plato teórico.

El efecto de la relación altura de lecho a diámetro de partícula influye de forma significativa sobre la HETP. Los datos de la Figura 3.42 se muestran para cada diámetro de partícula. Se observa en todos los casos, para cada diámetro, que la HETP aumenta al aumentar la altura de lecho, lo que implica que la transferencia de materia en el lecho empeora. La pendiente de las líneas se hace más grande al aumentar el diámetro de partícula. Lo que implica que la resistencia a la transferencia de materia se hace mucho más grande: un incremento en la resistencia a la transferencia interna en el material, mayores gradientes radiales y una peor distribución del flujo en el lecho.

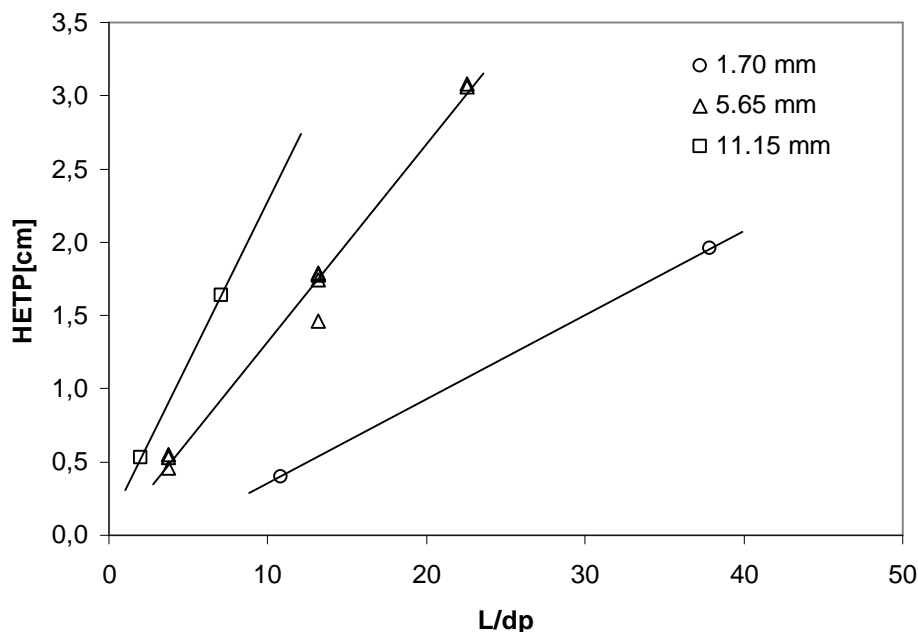


Figura 3.42. Efecto de la relación altura de lecho diámetro de partícula en la altura equivalente de plato teórico.

Los resultados obtenidos en este apartado por medio del análisis de la altura equivalente de plato teórico coinciden con los efectos predichos por el modelo empírico de las variables, ecuaciones [3-29] y [3-33]. En ellas se observó que el aumento de la longitud de lecho produce una disminución del rendimiento de la extracción o lo que es lo mismo un aumento de la cantidad de materia orgánica sin extraer en el mineral. Este fenómeno podría estar motivado por el incremento de la dispersión al incrementarse la longitud del lecho.

$$R = 49.14 - 5.74 \cdot x_{mp} + 6.43 \cdot x_{dp} - 7.28 \cdot x_{\varepsilon} + 6.01 \cdot x_{lecho}$$

$$OI_f = 0.140 + 0.014 \cdot x_{mp} + 0.006 \cdot x_{dp} - 0.003 \cdot x_{up} - 0.015 \cdot x_{lecho}$$

En cromatografía es común utilizar la altura reducida de plato teórico, que se define como:

$$h = \frac{HETP}{d_p} \quad [3-43]$$

En la Figura 3.43 se observa que la altura equivalente de lecho reducida (h) disminuye al aumentar el número de Reynolds. Los valores tienden a un valor asintótico para números de Reynolds en la zona turbulenta. Para números de Reynolds en la zona de transición laminar-turbulenta se observa un aumento de la altura de lecho reducida al aumentar la altura de lecho. En el intervalo de números de Reynolds bajos la altura reducida de plato teórico aumenta de forma potencial al disminuir el número de Reynolds.

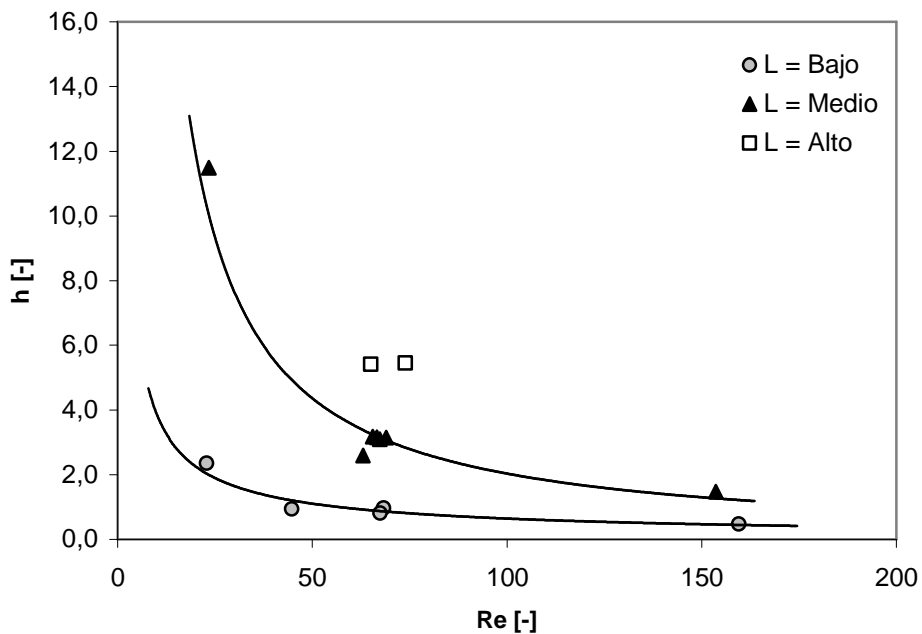


Figura 3.43. Efecto del número de Reynolds en la altura equivalente de lecho reducida.

Los valores de la altura equivalente reducida de plato teórico aumentan al aumentar la altura de lecho. Estos resultados se muestran en la Figura 3.44. Los datos muestran el mismo comportamiento que para la Figura 3.42.

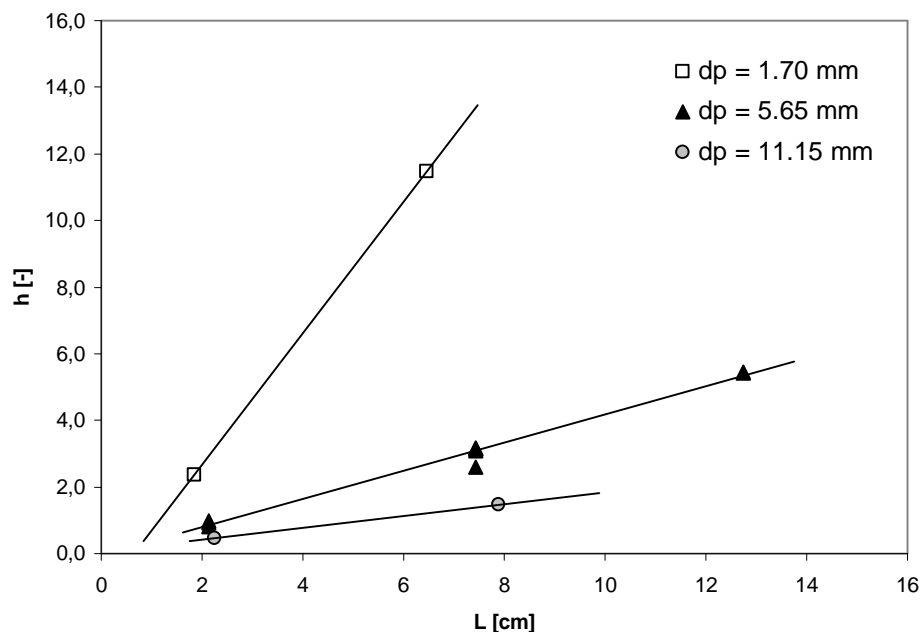


Figura 3.44. Efecto de la longitud del lecho en la altura equivalente de lecho reducida.

3.4. Conclusiones.

El efecto del tamaño de partícula, la altura de lecho y el flujo de tolueno en la extracción del bitumen no son las únicas variables que pueden explicar la variabilidad en los datos experimentales y de la cinética de extracción.

El análisis estadístico multivariable ha demostrado ser una buena herramienta para entender las interacciones entre las variables en el proceso de extracción.

El rendimiento de la extracción bajo condiciones idénticas de presión y temperatura en el lecho se ve sometido a una variabilidad que puede alcanzar hasta un 30% de diferencia en valor absoluto para el rendimiento de la extracción entre los experimentos. Esta dispersión en los datos está motivada por diferentes fenómenos. Por un lado el diferente contenido de materia orgánica presente en el mineral, el cual depende del tamaño de partícula. Y por otro lado la diferente altura de lecho, la fracción de huecos y el tiempo de

residencia en el lecho. El contenido de materia orgánica residual en el mineral, después de la extracción, depende principalmente del diámetro de partícula.

Los resultados de este estudio permiten establecer criterios para la experimentación con pizarras bituminosas. Por un lado, se pone de relieve el efecto de la heterogeneidad del mineral, la cual puede afectar de forma notable al rendimiento de la extracción. Y por otro lado, se muestra la dificultad para conseguir una operación uniforme en cuanto a temperatura y presión en el lecho fijo.

Trabajos futuros.

Los experimentos llevados a cabo en este capítulo han permitido desarrollar una mecánica de análisis que se aplicará a lechos compuestos de partículas de diferentes tamaños. Se analizará el efecto que sobre la extracción tiene el uso de partículas de tamaño grande, mayor de 20 mm de diámetro. Resulta de gran interés analizar la cinética de extracción para una partícula de gran tamaño: dado que en el interior de la misma se pueden producir reacciones de recombinación del bitumen que reduzcan la cantidad de materia orgánica extraíble.

3.5. Bibliografía.

- 3-[1] J.R. Kershaw. "Supercritical Fluids in Coal Processing". The Journal of Supercritical Fluids 1989, 2, 35 – 45.
- 3-[2] Y.T. Shah. "Reaction engineering in direct coal liquefaction". Addison-Wesley Publishing Company, Inc. 1981.
- 3-[3] C. Perego . "Experimental methods in catalytic kinetics". Catalysis Today 52, 133-145 (1999) .
- 3-[4] J.M. Smith. "Ingeniería de la Cinética Química". Compañía Editorial Continental. México 1990.

- 3-[5] A. Berna, A. Tárrega, M. Blasco and S. Subirats. "Supercritical CO₂ extraction of essential oil from orange peel; effect of the height of the bed". *Journal of Supercritical Fluids* 18 (2000) 227 – 237.
- 3-[6] M.C. Torrente, M.A. Galán. "Kinetics of the thermal decomposition of oil shale from Puertollano (Spain)". *Fuel* 80 (2001) 327-334.
- 3-[7] J. M. Nazzal "Influence of heating rate on pyrolysis of Jordan oil shale". *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 62, 225-238, (2002).
- 3-[8] P. T. Williams, N. Ahmad. "Investigation of oil-shale pyrolysis processing conditions using thermogravimetric analysis". *Applied Energy* 66 (2000) 113-133.
- 3-[9] B. I. Lee and M. G. Kesler. "A Generalized Thermodynamic Correlation Based on Three-Parameter Corresponding States". *AIChE Journal* 21, 3, 510-527 (1975).
- 3-[10] D.C. Montgomery. "Introduction to Statistical Quality Control". 3rd Edition. New York. Wiley. 1997.
- 3-[11] D. Peña. "Estadística modelos y métodos. 2. Modelos lineales y series temporales". Segunda Edición. Alianza Universitaria Textos. Madrid. 1995.
- 3-[12] D.L Massart et al. "Handbook of Chemometrics and Qualimetrics : Part A". Elsevier 1997.
- 3-[13] R.H. Myers, D. C. Montgomery. "Response Surface Methodology". Second Edition. John Wiley & Sons , 2002.
- 3-[14] T. Lundstedt . "Experimental design and optimisation". *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* 42 , 3-40, (1998).
- 3-[15] M. Forina, S. Lanteri, M. C. Cerrato Oliveros, C. Pizarro Millan. "Selection of useful predictors in multivariate calibration". *Anal Bioanal Chem* 380 (2004) 397-418.
- 3-[16] S. Morgenthaler, M.M. Schumacher. "Robust analysis of a response surface design". *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* 47 (1999) 127-141.
- 3-[17] J. Van Deemter, F. Zuiderweg, A. Klinkenberg. "Longitudinal diffusion and resistance to mass transfer as causes of non-ideality in chromatography". *Chemical Engineering Science* 1956, 5, 271-289.

Apéndice.

Programas escritos en Mathematica para realizar los cálculos estadísticos.

Cálculo de los coeficientes de correlación

a) Coeficientes de correlación variables controlables.

```
<< Statistics`HypothesisTests`
<< Statistics`MultinormalDistribution`
<< Statistics`MultiDescriptiveStatistics`
<< Statistics`DescriptiveStatistics`
<< Graphics`Graphics`
```

etiqueta = {L, dp, eps, OII, text, R, OIF, T, P, q, tau, up, tlecho};

(* Datos de la extracción CON gas.

Los datos aparecen ordenados por columnas en el siguiente orden :
L, dp, eps, MO, T, P, q, tau, R, OI, tmed, text *)

```
(* rcon = {{300, 11.15, 0.556, 0.363, 600, 61.82, 0.139, 378.2, 77.4, 5.6,
22.9, 3.3, 74},
{300, 5.65, 0.565, 0.253, 576, 44.98, 0.139, 377.4, 79.6, 5.6, 22.5,
3.1, 74},
{300, 1.70, 0.528, 0.278, 580, 52.42, 0.132, 381.5, 78.7, 5.5, 23.1,
3.6, 59},
{50, 11.15, 0.556, 0.363, 575, 61.98, 0.29, 378.5, 79.3, 5.6, 15.6, 3.3,
12},
{50, 5.65, 0.565, 0.253, 581, 47.09, 0.134, 374.7, 79.6, 5.6, 16.4, 3.2,
12},
{50, 1.70, 0.528, 0.278, 584, 51.56, 0.130, 377.4, 79.5, 5.6, 14.9, 3.6,
10},
{175, 11.15, 0.556, 0.363, 586, 56.22, 0.159, 376.7, 80, 5.6, 20.2, 3.3,
43},
{175, 5.65, 0.565, 0.235, 576, 47.28, 0.133, 376.1, 80.0, 5.5, 21.9,
3.1, 42},
{175, 1.70, 0.528, 0.278, 577, 53.06, 0.131, 377.3, 77.8, 5.5, 20.7,
3.6, 34},
{175, 5.65, 0.565, 0.253, 581, 44.73, 0.140, 375.1, 79.8, 5.5, 21.6,
3.0, 43},
{175, 5.65, 0.565, 0.253, 578, 44.02, 0.142, 378.4, 79.8, 5.5, 19.5,
3.1, 43},
{175, 5.65, 0.565, 0.253, 580, 45.49, 0.138, 373.0, 79.2, 5.6, 20.1,
3.2, 41}};
```

(* Datos de la extracción SIN gas. Los datos aparecen ordenados por columnas en el siguiente orden :

*)

rsin = {{300, 11.15, 0.556, 0.363, 588, 63.75, 0.132, 376.6, 78.4, 5.4, 23.3, 3.4, 71},
 {300, 5.65, 0.565, 0.253, 578, 47.56, 0.133, 375.5, 81.0, 5.4, 23.8, 3.3, 69},
 {300, 1.70, 0.528, 0.278, 589, 53.45, 0.129, 379.8, 78.9, 5.5, 22.9, 3.7, 57},
 {50, 11.15, 0.556, 0.363, 586, 57.23, 0.155, 374.4, 76.8, 5.4, 14.8, 3.4, 12},
 {50, 5.65, 0.565, 0.253, 585, 45.30, 0.138, 373.1, 77.0, 5.5, 18.6, 3.2, 12},
 {50, 1.70, 0.528, 0.278, 573, 53.33, 0.130, 378.6, 78.5, 5.6, 14.3, 3.5, 10},
 {175, 11.15, 0.556, 0.363, 581, 63.74, 0.132, 377.9, 80.4, 5.6, 20.1, 3.3, 43},
 {175, 5.65, 0.565, 0.235, 600, 44.20, 0.141, 374.6, 80.3, 5.5, 20.1, 3.1, 42},
 {175, 1.70, 0.528, 0.278, 584, 52.52, 0.132, 379.1, 79.3, 5.5, 19.8, 3.6, 34},
 {175, 5.65, 0.565, 0.253, 575, 48.83, 0.130, 374.0, 80.7, 5.4, 21.3, 3.1, 42},
 {175, 5.65, 0.565, 0.253, 601, 46.27, 0.136, 375.7, 80.1, 5.5, 22.1, 3.3, 40},
 {175, 5.65, 0.565, 0.253, 578, 44.93, 0.139, 375.6, 78.3, 5.4, 21.7, 3.3, 40},
 {50, 5.65, 0.565, 0.253, 572, 42.83, 0.145, 376.7, 78.2, 3.7, 32.5, 2.20, 10},
 {300, 5.65, 0.565, 0.253, 560, 36.02, 0.162, 381.8, 78.3, 3.6, 36.6, 2.29, 56},
 {50, 5.65, 0.565, 0.253, 573, 41.18, 0.149, 372.0, 78.6, 5.8, 27.8, 3.26, 7},
 {300, 5.65, 0.565, 0.253, 574, 38.70, 0.155, 378.8, 82.7, 5.9, 26.5, 3.19, 40},
 {175, 5.65, 0.565, 0.253, 573, 41.76, 0.147, 384.3, 78.7, 4.9, 30.7, 3.16, 24}};*)

(* Los análisis previos indican que no existe un efecto significativo \ del tratamiento con gas o sin gas de las partículas, por tanto, se va a considerar un analisis global de los datos*)

rtodos = {{300, 11.15, 0.556, 0.363, 600, 61.82, 0.139, 378.2, 77.4, 5.6, 22.9, 3.3, 74},
 {300, 5.65, 0.565, 0.253, 576, 44.98, 0.139, 377.4, 79.6, 5.6, 22.5, 3.1, 74},
 {300, 1.70, 0.528, 0.278, 580, 52.42, 0.132, 381.5, 78.7, 5.5, 23.1, 3.6, 59},
 {50, 11.15, 0.556, 0.363, 575, 61.98, 0.29, 378.5, 79.3, 5.6, 15.6, 3.3, 12},
 {50, 5.65, 0.565, 0.253, 581, 47.09, 0.134, 374.7, 79.6, 5.6, 16.4, 3.2, 12},
 {50, 1.70, 0.528, 0.278, 584, 51.56, 0.130, 377.4, 79.5, 5.6, 14.9, 3.6, 10},
 {175, 11.15, 0.556, 0.363, 586, 56.22, 0.159, 376.7, 80, 5.6, 20.2, 3.3, 43},
 {175, 5.65, 0.565, 0.235, 576, 47.28, 0.133, 376.1, 80.0, 5.5, 21.9, 3.1, 42},
 {175, 1.70, 0.528, 0.278, 577, 53.06, 0.131, 377.3, 77.8, 5.5, 20.7, 3.6, 34},
 {175, 5.65, 0.565, 0.253, 581, 44.73, 0.140, 375.1, 79.8, 5.5, 21.6, 3.0, 43},
 {175, 5.65, 0.565, 0.253, 578, 44.02, 0.142, 378.4, 79.8, 5.5, 19.5, 3.1, 43},

```
{175, 5.65, 0.565, 0.253, 580, 45.49, 0.138, 373.0, 79.2, 5.6, 20.1, 3.2,
41},
{300, 11.15, 0.556, 0.363, 588, 63.75, 0.132, 376.6, 78.4, 5.4, 23.3, 3.4,
71},
{300, 5.65, 0.565, 0.253, 578, 47.56, 0.133, 375.5, 81.0, 5.4, 23.8, 3.3,
69},
{300, 1.70, 0.528, 0.278, 589, 53.45, 0.129, 379.8, 78.9, 5.5, 22.9, 3.7,
57},
{50, 11.15, 0.556, 0.363, 586, 57.23, 0.155, 374.4, 76.8, 5.4, 14.8, 3.4,
12},
{50, 5.65, 0.565, 0.253, 585, 45.30, 0.138, 373.1, 77.0, 5.5, 18.6, 3.2,
12},
{50, 1.70, 0.528, 0.278, 573, 53.33, 0.130, 378.6, 78.5, 5.6, 14.3, 3.5,
10},
{175, 11.15, 0.556, 0.363, 581, 63.74, 0.132, 377.9, 80.4, 5.6, 20.1, 3.3,
43},
{175, 5.65, 0.565, 0.235, 600, 44.20, 0.141, 374.6, 80.3, 5.5, 20.1, 3.1,
42},
{175, 1.70, 0.528, 0.278, 584, 52.52, 0.132, 379.1, 79.3, 5.5, 19.8, 3.6,
34},
{175, 5.65, 0.565, 0.253, 575, 48.83, 0.130, 374.0, 80.7, 5.4, 21.3, 3.1,
42},
{175, 5.65, 0.565, 0.253, 601, 46.27, 0.136, 375.7, 80.1, 5.5, 22.1, 3.3,
40},
{175, 5.65, 0.565, 0.253, 578, 44.93, 0.139, 375.6, 78.3, 5.4, 21.7, 3.3,
40},
{50, 5.65, 0.565, 0.253, 572, 42.83, 0.145, 376.7, 78.2, 3.7, 32.5, 2.20,
10},
{300, 5.65, 0.565, 0.253, 560, 36.02, 0.162, 381.8, 78.3, 3.6, 36.6, 2.29,
56},
{50, 5.65, 0.565, 0.253, 573, 41.18, 0.149, 372.0, 78.6, 5.8, 27.8, 3.26,
7},
{300, 5.65, 0.565, 0.253, 574, 38.70, 0.155, 378.8, 82.7, 5.9, 26.5, 3.19,
40},
{175, 5.65, 0.565, 0.253, 573, 41.76, 0.147, 384.3, 78.7, 4.9, 30.7, 3.16,
24}};
```

```
Print["Todos = ", MatrixForm[rtdodos]];
```

```
(* PRUEBAS DE REGRESION ROBUSTAS PARA DETERMINARA LA EXISTENCIA DE \
CORRELACION : SPEARMAN *)
```

```
(* El valor critico para el estadistico de Sperman para n =
10 datos, (p = 0.05 , S = 0.648), (p = 0.01, S = 0.794) *)
```

```
(*matrizconspearman =
Table[{etiqueta[[i]], etiqueta[[j]],
N[SpearmanRankCorrelation[rcon[[All, i]], rcon[[All, j]]]}, {i, 1,
13}, {j, 1, 13}];
```

```
Print["SpearmanCorrelation(CON) = ", MatrixForm[matrizconspearman]];
```

```
matrizsinspearman =
Table[{etiqueta[[i]], etiqueta[[j]],
N[SpearmanRankCorrelation[rsin[[All, i]], rsin[[All, j]]]}, {i, 1,
13}, {j, 1, 13}];
```

```
Print["SpearmanCorrelation(SIN) = ", MatrixForm[matrizsinspearman]];*)
```

```

matriztodosspearman =
  Table[{etiqueta[[i]], etiqueta[[j]],
    N[SpearmanRankCorrelation[rtodos[[All, i]], rtodos[[All, j]]]}, {i,
    1, 13}, {j, 1, 13}];

Print["SpearmanCorrelation(TODOS) =", MatrixForm[matriztodosspearman]];

valorescorreladosconspearman = {};
valorescorreladosinspearman = {};
valorescorreladostodosspearman = {};

(*
(* La matriz con contiene 12 datos por columna*)
For[j = 1, j <= 13,
  For[i = 1, i <= 13,
    If[Abs[matrizconspearman[[i, j, 3]]] >= 0.587,
      AppendTo[valorescorreladosconspearman, matrizconspearman[[i, j]]];
      i = i + 1]; j = j + 1];
Print["Valores correlados(CON) Spearman con un 95%=",
MatrixForm[valorescorreladosconspearman]];

(* La matriz con contiene 17 datos por columna*)
For[j = 1, j <= 13,
  For[i = 1, i <= 13,
    If[Abs[matrizinspearman[[i, j, 3]]] >= 0.485,
      AppendTo[valorescorreladosinspearman, matrizinspearman[[i, j]]];
      i = i + 1]; j = j + 1];
Print["Valores correlados (SIN) Spearman con un 95% = ",
MatrixForm[valorescorreladosinspearman]];
*)

(* La matriz con contiene 27 datos por columna*)
For[j = 1, j <= 13,
  For[i = 1, i <= 13,
    If[Abs[matriztodosspearman[[i, j, 3]]] >= 0.398,
      AppendTo[valorescorreladosconspearman, matrizconspearman[[i, j]]];
      i = i + 1]; j = j + 1];
Print["Valores correlados(TODOS) Spearman con un 95%",
MatrixForm[valorescorreladosconspearman]];

Print["La R de Spearman puede determinar dependencias no lineales entre los \
datos "]

(* PRUEBAS DE REGRESION PARA DETERMINARA LA EXISTENCIA DE CORRELACION :
PERSON *)

(* SE DEBEN corregir los parametros que corresponden al número de iteraciones*)
\

(*matrizcon =
  Table[{etiqueta[[i]], etiqueta[[j]],
    N[Correlation[rcon[[All, i]], rcon[[All, j]]],
    Abs[N[Correlation[rcon[[All, i]], rcon[[All, j]]]]*
      Sqrt[(12 - 2)/(1 -
        N[Correlation[rcon[[All, i]], rcon[[All, j]]]^2)] >
      Quantile[StudentTDistribution[12 - 2], .975],}, {i, 1, 13}, {j, 1,

```

```

13}); Print["Matrizcon=", MatrixForm[matrizcon]];

matrizsin =
Table[{etiqueta[[i]], etiqueta[[j]],
N[Correlation[rsin[[All, i]], rsin[[All, j]]],
Abs[N[Correlation[rsin[[All, i]], rsin[[All, j]]]]*
Sqrt[(17 - 2)/(1 -
N[Correlation[rsin[[All, i]], rsin[[All, j]]]^2)] >
Quantile[StudentTDistribution[17 - 2], .975], {i, 1, 13}, {j, 1,
13}]; Print["Matrizsin=", MatrixForm[matrizsin]];*)

matriztodos =
Table[{etiqueta[[i]], etiqueta[[j]],
N[Correlation[rtdos[[All, i]], rtdos[[All, j]]],
Abs[N[Correlation[rtdos[[All, i]], rtdos[[All, j]]]]*
Sqrt[(27 - 2)/(1 -
N[Correlation[rtdos[[All, i]], rtdos[[All, j]]]^2)] >
Quantile[StudentTDistribution[27 - 2], .975], {i, 1, 13}, {j, 1,
13}]; Print["Matriztodos=", MatrixForm[matriztodos]];

(* Si escribimos 0.975 representa el 95% de confianza,
0.995 representa el 99%*)

valorescorreladoscon = {};
coeficientecon = {};

valorescorreladossin = {};
coeficientesin = {};

valorescorreladostodos = {};
coeficientetodos = {};

(* For[j = 1, j <= 13,
For[i = 1, i <= 13,
If[matrizcon[[i, j, 4]] == True,
AppendTo[valorescorreladoscon, matrizcon[[i, j]]];
AppendTo[coeficientecon, {i, j}]; i = i + 1]; j = j + 1];

For[j = 1, j <= 13,
For[i = 1, i <= 13,
If[matrizsin[[i, j, 4]] == True,
AppendTo[valorescorreladossin, matrizsin[[i, j]]];
AppendTo[coeficientesin, {i, j}]; i = i + 1]; j = j + 1]; *)

For[j = 1, j <= 13,
For[i = 1, i <= 13,
If[matriztodos[[i, j, 4]] == True,
AppendTo[valorescorreladostodos, matriztodos[[i, j]]];
AppendTo[coeficientetodos, {i, j}]; i = i + 1]; j = j + 1];

For[j = 1, j <= 13,
For[i = 1, i <= 13,
If[matriztodos[[i, j, 4]] == True,
AppendTo[valorescorreladostodos, matriztodos[[i, j]]];
AppendTo[coeficientetodos, {i, j}]; i = i + 1]; j = j + 1];

(* Print["Correlaciones significativas (CON gas) al 95 % ",
MatrixForm[valorescorreladoscon]];

```

```

Print["Coeficientes con = ", coeficientecon];

Print["Correlaciones significativas (SIN gas) al 95 % ",MatrixForm[
valorescorreladossin]];
Print["Coeficientes sin = ", coeficientesin];
*)

Print["Correlaciones significativas (Todos) al 95 % ",MatrixForm[
valorescorreladostodos]];
Print["Coeficientes Todos = ", coeficientetodos];

(* Intervalos de confianza *)

(* intervaloscon = Table[xs = matrizcon[[i, j, 3]];
lsz = 0.5*Log[(1 + xs)/(1 - xs)] + 1.96*(1/(12 - 3))^.5;
liz = 0.5*Log[(1 + xs)/(1 - xs)] - 1.96*(1/(12 - 3))^.5;
upper = NSolve[0.5*Log[(1 + yu)/(1 - yu)] - lsz == 0, yu];
lower = NSolve[0.5*Log[(1 + yl)/(1 - yl)] - liz == 0, yl];
{etiqueta[[i]], etiqueta[[j]], lower[[1, 1, 2]], xs,
upper[[1, 1, 2]]}, {i, 1, 13}, {j, 1, 13}];

congas =
Table[intervaloscon[[coeficientecon[[i, 1]], coeficientecon[[i, 2]]]], {i,
1, Length[intervaloscon]};

Print["Intervalo de confianza ( Con gas) =", MatrixForm[congas]];

intervalossin = Table[xs = matrizsin[[i, j, 3]];
lsz = 0.5*Log[(1 + xs)/(1 - xs)] + 1.96*(1/(17 - 3))^.5;
liz = 0.5*Log[(1 + xs)/(1 - xs)] - 1.96*(1/(17 - 3))^.5;
upper = NSolve[0.5*Log[(1 + yu)/(1 - yu)] - lsz == 0, yu];
lower = NSolve[0.5*Log[(1 + yl)/(1 - yl)] - liz == 0, yl];
{etiqueta[[i]], etiqueta[[j]], lower[[1, 1, 2]], xs,
upper[[1, 1, 2]]}, {i, 1, 13}, {j, 1, 13}];

singas =
Table[intervalossin[[coeficientesin[[i, 1]], coeficientesin[[i, 2]]]], {i,
1, Length[intervalossin]};

Print["Intervalo de confianza (Sin) =", MatrixForm[singas]];
*)

intervalostodos = Table[xs = matriztodos[[i, j, 3]];
lsz = 0.5*Log[(1 + xs)/(1 - xs)] + 1.96*(1/(29 - 3))^.5;
liz = 0.5*Log[(1 + xs)/(1 - xs)] - 1.96*(1/(29 - 3))^.5;
upper = NSolve[0.5*Log[(1 + yu)/(1 - yu)] - lsz == 0, yu];
lower = NSolve[0.5*Log[(1 + yl)/(1 - yl)] - liz == 0, yl];
{etiqueta[[i]], etiqueta[[j]], lower[[1, 1, 2]], xs,
upper[[1, 1, 2]]}, {i, 1, 13}, {j, 1, 13}];

todos = Table[
intervalostodos[[coeficientetodos[[i, 1]], coeficientetodos[[i, 2]]]], {i,
1, Length[intervalostodos]};

Print["Intervalo de confianza (Sin gas) =", MatrixForm[todos]];

```

b) Coeficientes de correlación: dinámica de extracción.


```
<< Statistics`HypothesisTests`
<< Statistics`MultinormalDistribution`
<< Statistics`MultiDescriptiveStatistics`
<< Statistics`DescriptiveStatistics`
<< Graphics`Graphics`
```

```
etiqueta = {L, dp, eps, Oll, text, T, P, q, tau, up, tlecho, tmed, sig, A,K};
```

(* Datos de la extracción CON gas.

Los datos aparecen ordenados por columnas en el siguiente orden :
L, dp, eps, MO, T, P, q, tau, R, OI, tmed, text *)

```
rcon = {
{300, 5.65, 0.565, 0.253, 576, 377.4, 79.6, 5.6, 22.5, 3.1, 74, 192,
12312, 0.973, 0.974},
{50, 11.15, 0.556, 0.363, 575, 378.5, 79.3, 5.6, 15.6, 3.3, 12, 215, 9862,
0.732, 0.275},
{50, 5.65, 0.565, 0.253, 581, 374.7, 79.6, 5.6, 16.4, 3.2, 12, 222, 13168,
1.073, 0.798},
{50, 1.70, 0.528, 0.278, 584, 377.4, 79.5, 5.6, 14.9, 3.6, 10, 208, 15361,
1.016, 0.575},
{175, 11.15, 0.556, 0.363, 586, 376.7, 80, 5.6, 20.2, 3.3, 43, 190, 13349,
0.862, 0.599},
{175, 5.65, 0.565, 0.235, 576, 376.1, 80.0, 5.5, 21.9, 3.1, 42, 186,
12368, 1.052, 1.142},
{175, 1.70, 0.528, 0.278, 577, 377.3, 77.8, 5.5, 20.7, 3.6, 34, 178,
14231, 1.172, 1.009},
{175, 5.65, 0.565, 0.253, 581, 375.1, 79.8, 5.5, 21.6, 3.0, 43, 194,
13363, 1.144, 1.063},
{175, 5.65, 0.565, 0.253, 578, 378.4, 79.8, 5.5, 19.5, 3.1, 43, 196,
12825, 1.225, 1.176},
{175, 5.65, 0.565, 0.253, 580, 373.0, 79.2, 5.6, 20.1, 3.2, 41, 200,
12171, 1.385, 1.613}};
```

(* Datos de la extracción SIN gas.

Los datos aparecen ordenados por columnas en el siguiente orden :

*)

```
rcon = {
{300, 5.65, 0.565, 0.253, 578, 375.5, 81.0, 5.4, 23.8, 3.3, 69, 224,
12022, 1.034, 0.635},
{50, 11.15, 0.556, 0.363, 586, 374.4, 76.8, 5.4, 14.8, 3.4, 12, 243,
13681, 0.842, 0.311},
{50, 5.65, 0.565, 0.253, 585, 373.1, 77.0, 5.5, 18.6, 3.2, 12, 234, 14192,
0.922, 0.285},
{50, 1.70, 0.528, 0.278, 573, 378.6, 78.5, 5.6, 14.3, 3.5, 10, 160, 5536,
1.300, 1.284},
{175, 11.15, 0.556, 0.363, 581, 377.9, 80.4, 5.6, 20.1, 3.3, 43, 247,
12672, 0.743, 0.002},
{175, 5.65, 0.565, 0.235, 600, 374.6, 80.3, 5.5, 20.1, 3.1, 42, 228,
12508, 1.133, 0.927},
{175, 1.70, 0.528, 0.278, 584, 379.1, 79.3, 5.5, 19.8, 3.6, 34, 206,
12927, 1.111, 0.831},
{175, 5.65, 0.565, 0.253, 575, 374.0, 80.7, 5.4, 21.3, 3.1, 42, 210,
10526, 1.322, 1.544},
```

{175, 5.65, 0.565, 0.253, 601, 375.7, 80.1, 5.5, 22.1, 3.3, 40, 231, 12539, 1.092, 0.815},
 {175, 5.65, 0.565, 0.253, 578, 375.6, 78.3, 5.4, 21.7, 3.3, 40, 217, 11287, 1.163, 1.053},
 {50, 5.65, 0.565, 0.253, 572, 376.7, 78.2, 3.7, 32.5, 2.20, 10, 232, 11666, 1.041, 0.559},
 {50, 5.65, 0.565, 0.253, 573, 372.0, 78.6, 5.8, 27.8, 3.26, 7, 227, 12825, 1.085, 0.592},
 {300, 5.65, 0.565, 0.253, 574, 378.8, 82.7, 5.9, 26.5, 3.19, 40, 213, 10953, 1.161, 1.076},
 {175, 5.65, 0.565, 0.253, 573, 384.3, 78.7, 4.9, 30.7, 3.16, 24, 189, 7033, 1.175, 1.153}};

rtodos = {{300, 5.65, 0.565, 0.253, 576, 192, 12312, 0.973, 0.974, 377.4, 79.6, 5.6, 22.5, 3.1, 74},
 {50, 11.15, 0.556, 0.363, 575, 215, 9862, 0.732, 0.275, 378.5, 79.3, 5.6, 15.6, 3.3, 12},
 {50, 5.65, 0.565, 0.253, 581, 222, 13168, 1.073, 0.798, 374.7, 79.6, 5.6, 16.4, 3.2, 12},
 {50, 1.70, 0.528, 0.278, 584, 208, 15361, 1.016, 0.575, 377.4, 79.5, 5.6, 14.9, 3.6, 10},
 {175, 11.15, 0.556, 0.363, 586, 190, 13349, 0.862, 0.599, 376.7, 80, 5.6, 20.2, 3.3, 43},
 {175, 5.65, 0.565, 0.235, 576, 186, 12368, 1.052, 1.142, 376.1, 80.0, 5.5, 21.9, 3.1, 42},
 {175, 1.70, 0.528, 0.278, 577, 178, 14231, 1.172, 1.009, 377.3, 77.8, 5.5, 20.7, 3.6, 34},
 {175, 5.65, 0.565, 0.253, 581, 194, 13363, 1.144, 1.063, 375.1, 79.8, 5.5, 21.6, 3.0, 43},
 {175, 5.65, 0.565, 0.253, 578, 196, 12825, 1.225, 1.176, 378.4, 79.8, 5.5, 19.5, 3.1, 43},
 {175, 5.65, 0.565, 0.253, 580, 200, 12171, 1.385, 1.613, 373.0, 79.2, 5.6, 20.1, 3.2, 41},
 {300, 5.65, 0.565, 0.253, 578, 224, 12022, 1.034, 0.635, 375.5, 81.0, 5.4, 23.8, 3.3, 69},
 {50, 11.15, 0.556, 0.363, 586, 243, 13681, 0.842, 0.311, 374.4, 76.8, 5.4, 14.8, 3.4, 12},
 {50, 5.65, 0.565, 0.253, 585, 234, 14192, 0.922, 0.285, 373.1, 77.0, 5.5, 18.6, 3.2, 12},
 {50, 1.70, 0.528, 0.278, 573, 160, 5536, 1.300, 1.284, 378.6, 78.5, 5.6, 14.3, 3.5, 10},
 {175, 11.15, 0.556, 0.363, 581, 247, 12672, 0.743, 0.002, 377.9, 80.4, 5.6, 20.1, 3.3, 43},
 {175, 5.65, 0.565, 0.235, 600, 228, 12508, 1.133, 0.927, 374.6, 80.3, 5.5, 20.1, 3.1, 42},
 {175, 1.70, 0.528, 0.278, 584, 206, 12927, 1.111, 0.831, 379.1, 79.3, 5.5, 19.8, 3.6, 34},
 {175, 5.65, 0.565, 0.253, 575, 210, 10526, 1.322, 1.544, 374.0, 80.7, 5.4, 21.3, 3.1, 42},
 {175, 5.65, 0.565, 0.253, 601, 231, 12539, 1.092, 0.815, 375.7, 80.1, 5.5, 22.1, 3.3, 40},
 {175, 5.65, 0.565, 0.253, 578, 217, 11287, 1.163, 1.053, 375.6, 78.3, 5.4, 21.7, 3.3, 40},
 {50, 5.65, 0.565, 0.253, 572, 232, 11666, 1.041, 0.559, 376.7, 78.2, 3.7, 32.5, 2.20, 10},
 {50, 5.65, 0.565, 0.253, 573, 227, 12825, 1.085, 0.592, 372.0, 78.6, 5.8, 27.8, 3.26, 7},

```

{300, 5.65, 0.565, 0.253, 574, 213, 10953, 1.161, 1.076, 378.8, 82.7, 5.9,
 26.5, 3.19, 40},
{175, 5.65, 0.565, 0.253, 573, 189, 7033, 1.175, 1.153, 384.3, 78.7, 4.9,
 30.7, 3.16, 24}};

Print["Con gas = ", MatrixForm[rcon]];
Print["Sin gas = ", MatrixForm[rsin]];
Print["Todos = ", MatrixForm[rtodos]];

(* Dimensiones de las matrices :

rcon : filas = 10
      columnas = 15
rsin : filas = 14
      columnas = 15
rtodos : filas = 23
        columnas = 15 *)

(* PRUEBAS DE REGRESION ROBUSTAS PARA DETERMINARA LA EXISTENCIA DE \
CORRELACION : SPEARMAN, KENDAL *)

(* El valor critico para el estadistico de Sperman para n =
 10 datos, (p = 0.05 , S = 0.648), (p = 0.01, S = 0.794) *)

matrizconspearman =
  Table[{etiqueta[[i]], etiqueta[[j]],
    N[SpearmanRankCorrelation[rcon[[All, i]], rcon[[All, j]]]}, {i, 1,
    15}, {j, 1, 15}};

Print["SpearmanCorrelation(CON) = ", MatrixForm[matrizconspearman]];

matrizsinspearman =
  Table[{etiqueta[[i]], etiqueta[[j]],
    N[SpearmanRankCorrelation[rsin[[All, i]], rsin[[All, j]]]}, {i, 1,
    15}, {j, 1, 15}};

Print["SpearmanCorrelation(SIN) = ", MatrixForm[matrizsinspearman]];

(*matriztodosspearman =
  Table[{etiqueta[[i]], etiqueta[[j]],
    N[SpearmanRankCorrelation[rtodos[[All, i]], rtodos[[All, j]]]}, {i,
    1, 15}, {j, 1, 15}};

Print["SpearmanCorrelation(TODOS) = ", MatrixForm[matriztodosspearman]];*)

valorescorreladosconspearman = {};
valorescorreladossinspearman = {};
valorescorreladostodosspearman = {};

For[j = 1, j <= 15,
  For[i = 1, i <= 15,
    If[Abs[matrizconspearman[[i, j, 3]]] >= 0.648,
      AppendTo[valorescorreladosconspearman, matrizconspearman[[i, j]]];
    i = i + 1]; j = j + 1];

For[j = 1, j <= 15,

```

```

For[i = 1, i <= 15,
  If[Abs[matrizconspearman[[i, j, 3]]] >= 0.648,
    AppendTo[valorescorreladosconspearman, matrizconspearman[[i, j]]];
    i = i + 1; j = j + 1];

Print["Valores correlados (CON) Spearman con un 95% = ",
  MatrixForm[valorescorreladosconspearman]];

For[j = 1, j <= 15,
  For[i = 1, i <= 15,
    If[Abs[matrizsinspearman[[i, j, 3]]] >= 0.538,
      AppendTo[valorescorreladossinspearman, matrizsinspearman[[i, j]]];
      i = i + 1; j = j + 1];

Print["Valores correlados (TODOS) Spearman con un 95%),
  MatrixForm[valorescorreladossinspearman]];

(*For[j = 1, j <= 15,
  For[i = 1, i <= 15,
    If[Abs[matriztodosspearman[[i, j, 3]]] >= 0.398,
      AppendTo[valorescorreladosconspearman, matrizconspearman[[i, j]]];
      i = i + 1; j = j + 1];
  Print["Valores correlados (TODOS) Spearman con un 95% = ",
    MatrixForm[valorescorreladosconspearman]];*)

(* PRUEBAS DE REGRESION PARA DETERMINARA LA EXISTENCIA DE
CORRELACION :
  PERSON *)

(* SE DEBEN corregir los parametros que corresponden al número de iteraciones*)
\

matrizcon =
Table[{etiqueta[[i]], etiqueta[[j]],
  N[Correlation[rcon[[All, i]], rcon[[All, j]]],
  Abs[N[Correlation[rcon[[All, i]], rcon[[All, j]]]]*
  Sqrt[(10 - 2)/(1 -
    N[Correlation[rcon[[All, i]], rcon[[All, j]]]^2)] >
  Quantile[StudentTDistribution[10 - 2], .995], {i, 1, 15}, {j, 1,
  15}]; Print["Matrizcon=", MatrixForm[matrizcon]];

matrizsin =
Table[{etiqueta[[i]], etiqueta[[j]],
  N[Correlation[rsin[[All, i]], rsin[[All, j]]],
  Abs[N[Correlation[rsin[[All, i]], rsin[[All, j]]]]*
  Sqrt[(14 - 2)/(1 -
    N[Correlation[rsin[[All, i]], rsin[[All, j]]]^2)] >
  Quantile[StudentTDistribution[14 - 2], .995], {i, 1, 15}, {j, 1,
  15}]; Print["Matrizsin=", MatrixForm[matrizsin]];

(*
matriztodos =
Table[{etiqueta[[i]], etiqueta[[j]],
  N[Correlation[rtodos[[All, i]], rtodos[[All, j]]],
  Abs[N[Correlation[rtodos[[All, i]], rtodos[[All, j]]]]*
  Sqrt[(24 - 2)/(1 -
    N[Correlation[rtodos[[All, i]], rtodos[[All, j]]]^2)] >
  Quantile[StudentTDistribution[24 - 2], .975], {i, 1, 15}, {j, 1,

```

```

15}); Print["Matriztodos=", MatrixForm[matriztodos];*)

valorescorreladoscon = {};
coeficientecon = {};

valorescorreladossin = {};
coeficientesin = {};

(* valorescorreladostodos = {};
coeficientetodos = {}; *)

(*
For[j = 1, j <= 15,
  For[i = 1, i <= 15,
    If[matrizcon[[i, j, 4]] == True,
      AppendTo[valorescorreladoscon, matrizcon[[i, j]]];
      AppendTo[coeficientecon, {i, j}]; i = i + 1]; j = j + 1];

For[j = 1, j <= 15,
  For[i = 1, i <= 15,
    If[matrizsin[[i, j, 4]] == True,
      AppendTo[valorescorreladossin, matrizsin[[i, j]]];
      AppendTo[coeficientesin, {i, j}]; i = i + 1]; j = j + 1];

For[j = 1, j <= 15,
  For[i = 1, i <= 15,
    If[matriztodos[[i, j, 4]] == True,
      AppendTo[valorescorreladostodos, matriztodos[[i, j]]];
      AppendTo[coeficientetodos, {i, j}]; i = i + 1]; j = j + 1];

Print["Correlaciones significativas (CON gas) al 95 % ",
  MatrixForm[valorescorreladoscon]];
Print["Coeficientes con = ", coeficientecon];

Print["Correlaciones significativas (SIN gas) al 95 % ",MatrixForm[
  valorescorreladossin]];
Print["Coeficientes sin = ", coeficientesin];

Print["Correlaciones significativas (Todos) al 95",MatrixForm[
  valorescorreladostodos]];
Print["Coeficientes Todos = ", coeficientetodos];
*)

(* Intervalos de confianza *)

(* intervaloscon = Table[xs = matrizcon[[i, j, 3]];
  lsz = 0.5*Log[(1 + xs)/(1 - xs)] + 1.96*(1/(10 - 3))^0.5;
  liz = 0.5*Log[(1 + xs)/(1 - xs)] - 1.96*(1/(10 - 3))^0.5;
  upper = NSolve[0.5*Log[(1 + yu)/(1 - yu)] - lsz == 0, yu];
  lower = NSolve[0.5*Log[(1 + yl)/(1 - yl)] - liz == 0, yl];
  {etiqueta[[i]], etiqueta[[j]], lower[[1, 1, 2]], xs,
  upper[[1, 1, 2]]}, {i, 1, 15}, {j, 1, 15}];

congas =
  Table[intervaloscon[[coeficientecon[[i, 1]], coeficientecon[[i, 2]]]], {i,
  1, Length[intervaloscon]};

Print["Intervalo de confianza ( Con gas) =", MatrixForm[congas]];

```

```

intervalossin = Table[xs = matrizsin[[i, j, 3]];
  lsz = 0.5*Log[(1 + xs)/(1 - xs)] + 1.96*(1/(14 - 3))^.5;
  liz = 0.5*Log[(1 + xs)/(1 - xs)] - 1.96*(1/(14 - 3))^.5;
  upper = NSolve[0.5*Log[(1 + yu)/(1 - yu)] - lsz == 0, yu];
  lower = NSolve[0.5*Log[(1 + yl)/(1 - yl)] - liz == 0, yl];
  {etiqueta[[i]], etiqueta[[j]], lower[[1, 1, 2]], xs,
  upper[[1, 1, 2]]}, {i, 1, 15}, {j, 1, 15}};

singas =
  Table[intervalossin[[coeficientesin[[i, 1]], coeficientesin[[i, 2]]]], {i,
  1, Length[intervalossin]};

Print["Intervalo de confianza (Sin) =", MatrixForm[singas]];

intervalossin = Table[xs = matriztodos[[i, j, 3]];
  lsz = 0.5*Log[(1 + xs)/(1 - xs)] + 1.96*(1/(24 - 3))^.5;
  liz = 0.5*Log[(1 + xs)/(1 - xs)] - 1.96*(1/(24 - 3))^.5;
  upper = NSolve[0.5*Log[(1 + yu)/(1 - yu)] - lsz == 0, yu];
  lower = NSolve[0.5*Log[(1 + yl)/(1 - yl)] - liz == 0, yl];
  {etiqueta[[i]], etiqueta[[j]], lower[[1, 1, 2]], xs,
  upper[[1, 1, 2]]}, {i, 1, 15}, {j, 1, 15}};

todos =
  Table[intervalossin[[coeficientetodos[[i, 1]],
  coeficientetodos[[i, 2]]]], {i, 1, Length[intervalostodos]};

Print["Intervalo de confianza (Sin gas) =", MatrixForm[todos]]; *)

```

T² de Hotelling.

```

<< Statistics`HypothesisTests`
<< Statistics`DescriptiveStatistics`
<< Statistics`ContinuousDistributions`
<< Graphics`Graphics`

```

(* Datos de la extracción gas.

Los datos aparecen ordenados por columnas en el siguiente orden :
L, dp, eps, T, P, q, tau, R, Ol, tmed.

*)

```

rsin = {{1, 1, 0.556, 26.64, 378.23, 77.4, 5.6, 22.93, 61.82, 0.139, 222,
588},
{1, 0, 0.565, 20.20, 377.35, 79.63, 5.6, 22.46, 44.98, 0.139, 224,
578},
{1, -1, 0.528, 21.76, 381.51, 78.66, 5.5, 23.07, 52.42, 0.132, 220,
589},
{-1, 1, 0.556, 26.64, 378.49, 79.29, 5.59, 15.58, 61.98, 0.138, 243,
586},
{-1, 0, 0.565, 20.20, 374.67, 79.59, 5.63, 16.42, 47.09, 0.134, 119,
585},
{-1, -1, 0.528, 21.76, 377.37, 79.5, 5.56, 14.86, 50.50, 0.130, 160,
573},
{0, 1, 0.556, 26.64, 376.67, 79.98, 5.63, 20.22, 56.22, 0.159, 247,
581},
{0, 0, 0.565, 20.20, 376.12, 80.36, 5.46, 21.89, 47.28, 0.133, 228,

```

```

600},
{0, -1, 0.528, 21.76, 377.3, 77.8, 5.52, 20.65, 53.06, 0.131, 206,
584},
{0, 0, 0.565, 20.20, 375.1, 79.82, 5.45, 21.59, 44.73, 0.140, 210,
575},
{0, 0, 0.565, 20.20, 378.43, 79.76, 5.48, 19.49, 44.02, 0.138, 231,
601},
{0, 0, 0.565, 20.20, 373, 79.24, 5.76, 20.10, 45.49, 0.142, 217, 578}};

```

```

Print["Con gas = ", MatrixForm[rcon]];
Print["Sin gas = ", MatrixForm[rsin]];

```

(* Queremos realizar un contraste bilateral :

```

H0 :  $\mu_1 = \mu_2$ 
H1 :  $\mu_1$  no es igual a  $\mu_2$ 

```

bajo la hipótesis nula el estadístico T2 es una T2 - Hotelling *)

```

tpqsincon =
Table[{rsin[[i, 5]] - rcon[[i, 5]], rsin[[i, 6]] - rcon[[i, 6]],
rsin[[i, 7]] - rcon[[i, 7]]}, {i, 1, 12}];

Print[MatrixForm[tpqsincon]];

etiqueta = {L, dp, eps, MO, T, P, q, tau, R, Ol, tmed, text};

covariancedif = (1/(12 - 1))*Transpose[tpqsincon].tpqsincon;

Print[MatrixForm[covariancedif]];

mediastpq = {Mean[tpqsincon[[All, 1]]], Mean[tpqsincon[[All, 2]]],
Mean[tpqsincon[[All, 3]]]};

Print[mediastpq];

t2 = (mediastpq).Inverse[covariancedif].(mediastpq); Print[" T2 = ", t2];

dtb = HotellingTSquareDistribution[4, 12];
FRatioPValue[t2*(12 - 3)/(3*(12 - 1)), 3, 12 - 1, TwoSided -> True]

```

Selección del mejor modelo que describe el rendimiento y el contenido de materia orgánica al final de la extracción: reducción de variables.

Se utilizó el siguiente programa para calcular los datos del modelo de rendimiento R y cantidad de materia orgánica al final del proceso de extracción Ol_f . En este programa se muestran los datos para el caso del rendimiento.

```

<< Graphics`Graphics`
<< Statistics`DescriptiveStatistics`
<< Statistics`HypothesisTests`
<< Statistics`ContinuousDistributions`

```

(*ANÁLISIS DE LA RESPUESTA EN SUPERFICIE PARA UN MODELO CUADRÁTICO

El modelo a estudiar corresponde a la siguiente ecuación :

$$y = a_0 + a_1 x_1 + a_2 x_2 + a_3 x_3 + a_4 x_4 + a_5 x_5 + a_6 x_6 + a_7 x_7 + a_8 x_8 + a_9 x_9 + a_{10} x_{10} + a_{11} x_{11}$$

x_{20} = matriz de los coeficientes tipificados;

y_{20} = matriz de respuestas;*)

(*COEFICIENTES*)

(* $a_0, a_1, a_2, a_{12}, a_{11}, a_{22}$ *)

$x_{20a} = \{ \{1, 300, 11.15, 0.556, 0.363, 600, 378.2, 77.4, 5.6, 22.9, 3.3, 74\},$
 $\{1, 300, 5.65, 0.565, 0.253, 576, 377.4, 79.6, 5.6, 22.5, 3.1, 74\},$
 $\{1, 300, 1.70, 0.528, 0.278, 580, 381.5, 78.7, 5.5, 23.1, 3.6, 59\},$
 $\{1, 50, 11.15, 0.556, 0.363, 575, 378.5, 79.3, 5.6, 15.6, 3.3, 12\},$
 $\{1, 50, 5.65, 0.565, 0.253, 581, 374.7, 79.6, 5.6, 16.4, 3.2, 12\},$
 $\{1, 50, 1.70, 0.528, 0.278, 584, 377.4, 79.5, 5.6, 14.9, 3.6, 10\},$
 $\{1, 175, 11.15, 0.556, 0.363, 586, 376.7, 80, 5.6, 20.2, 3.3, 43\},$
 $\{1, 175, 5.65, 0.565, 0.235, 576, 376.1, 80.0, 5.5, 21.9, 3.1, 42\},$
 $\{1, 175, 1.70, 0.528, 0.278, 577, 377.3, 77.8, 5.5, 20.7, 3.6, 34\},$
 $\{1, 175, 5.65, 0.565, 0.253, 581, 375.1, 79.8, 5.5, 21.6, 3.0, 43\},$
 $\{1, 175, 5.65, 0.565, 0.253, 578, 378.4, 79.8, 5.5, 19.5, 3.1, 43\},$
 $\{1, 175, 5.65, 0.565, 0.253, 580, 373.0, 79.2, 5.6, 20.1, 3.2, 41\},$
 $\{1, 300, 11.15, 0.556, 0.363, 588, 376.6, 78.4, 5.4, 23.3, 3.4, 71\},$
 $\{1, 300, 5.65, 0.565, 0.253, 578, 375.5, 81.0, 5.4, 23.8, 3.3, 69\},$
 $\{1, 300, 1.70, 0.528, 0.278, 589, 379.8, 78.9, 5.5, 22.9, 3.7, 57\},$
 $\{1, 50, 11.15, 0.556, 0.363, 586, 374.4, 76.8, 5.4, 14.8, 3.4, 12\},$
 $\{1, 50, 5.65, 0.565, 0.253, 585, 373.1, 77.0, 5.5, 18.6, 3.2, 12\},$
 $\{1, 50, 1.70, 0.528, 0.278, 573, 378.6, 78.5, 5.6, 14.3, 3.5, 10\},$
 $\{1, 175, 11.15, 0.556, 0.363, 581, 377.9, 80.4, 5.6, 20.1, 3.3, 43\},$
 $\{1, 175, 5.65, 0.565, 0.235, 600, 374.6, 80.3, 5.5, 20.1, 3.1, 42\},$
 $\{1, 175, 1.70, 0.528, 0.278, 584, 379.1, 79.3, 5.5, 19.8, 3.6, 34\},$
 $\{1, 175, 5.65, 0.565, 0.253, 575, 374.0, 80.7, 5.4, 21.3, 3.1, 42\},$
 $\{1, 175, 5.65, 0.565, 0.253, 601, 375.7, 80.1, 5.5, 22.1, 3.3, 40\},$
 $\{1, 175, 5.65, 0.565, 0.253, 578, 375.6, 78.3, 5.4, 21.7, 3.3, 40\},$
 $\{1, 50, 5.65, 0.565, 0.253, 572, 376.7, 78.2, 3.7, 32.5, 2.20, 10\},$
 $\{1, 300, 5.65, 0.565, 0.253, 560, 381.8, 78.3, 3.6, 36.6, 2.29, 56\},$
 $\{1, 50, 5.65, 0.565, 0.253, 573, 372.0, 78.6, 5.8, 27.8, 3.26, 7\},$
 $\{1, 300, 5.65, 0.565, 0.253, 574, 378.8, 82.7, 5.9, 26.5, 3.19, 40\},$
 $\{1, 175, 5.65, 0.565, 0.253, 573, 384.3, 78.7, 4.9, 30.7, 3.16, 24\} \};$

(* Los datos experimentales presentan un valor anómalo para el dato número 7, por tanto este valor se ha eliminado y se han realizado los cálculos sin el \

:

*)

$x_{20a} = \{ \{1, 300, 11.15, 0.556, 0.363, 600, 378.2, 77.4, 5.6, 22.9, 3.3, 74\},$
 $\{1, 300, 5.65, 0.565, 0.253, 576, 377.4, 79.6, 5.6, 22.5, 3.1, 74\},$
 $\{1, 300, 1.70, 0.528, 0.278, 580, 381.5, 78.7, 5.5, 23.1, 3.6, 59\},$
 $\{1, 50, 11.15, 0.556, 0.363, 575, 378.5, 79.3, 5.6, 15.6, 3.3, 12\},$
 $\{1, 50, 5.65, 0.565, 0.253, 581, 374.7, 79.6, 5.6, 16.4, 3.2, 12\},$

{1, 50, 1.70, 0.528, 0.278, 584, 377.4, 79.5, 5.6, 14.9, 3.6, 10},
 {1, 175, 5.65, 0.565, 0.235, 576, 376.1, 80.0, 5.5, 21.9, 3.1, 42},
 {1, 175, 1.70, 0.528, 0.278, 577, 377.3, 77.8, 5.5, 20.7, 3.6, 34},
 {1, 175, 5.65, 0.565, 0.253, 581, 375.1, 79.8, 5.5, 21.6, 3.0, 43},
 {1, 175, 5.65, 0.565, 0.253, 578, 378.4, 79.8, 5.5, 19.5, 3.1, 43},
 {1, 175, 5.65, 0.565, 0.253, 580, 373.0, 79.2, 5.6, 20.1, 3.2, 41},
 {1, 300, 11.15, 0.556, 0.363, 588, 376.6, 78.4, 5.4, 23.3, 3.4, 71},
 {1, 300, 5.65, 0.565, 0.253, 578, 375.5, 81.0, 5.4, 23.8, 3.3, 69},
 {1, 300, 1.70, 0.528, 0.278, 589, 379.8, 78.9, 5.5, 22.9, 3.7, 57},
 {1, 50, 11.15, 0.556, 0.363, 586, 374.4, 76.8, 5.4, 14.8, 3.4, 12},
 {1, 50, 5.65, 0.565, 0.253, 585, 373.1, 77.0, 5.5, 18.6, 3.2, 12},
 {1, 50, 1.70, 0.528, 0.278, 573, 378.6, 78.5, 5.6, 14.3, 3.5, 10},
 {1, 175, 11.15, 0.556, 0.363, 581, 377.9, 80.4, 5.6, 20.1, 3.3, 43},
 {1, 175, 5.65, 0.565, 0.235, 600, 374.6, 80.3, 5.5, 20.1, 3.1, 42},
 {1, 175, 1.70, 0.528, 0.278, 584, 379.1, 79.3, 5.5, 19.8, 3.6, 34},
 {1, 175, 5.65, 0.565, 0.253, 575, 374.0, 80.7, 5.4, 21.3, 3.1, 42},
 {1, 175, 5.65, 0.565, 0.253, 601, 375.7, 80.1, 5.5, 22.1, 3.3, 40},
 {1, 175, 5.65, 0.565, 0.253, 578, 375.6, 78.3, 5.4, 21.7, 3.3, 40},
 {1, 50, 5.65, 0.565, 0.253, 572, 376.7, 78.2, 3.7, 32.5, 2.20, 10},
 {1, 300, 5.65, 0.565, 0.253, 560, 381.8, 78.3, 3.6, 36.6, 2.29, 56},
 {1, 50, 5.65, 0.565, 0.253, 573, 372.0, 78.6, 5.8, 27.8, 3.26, 7},
 {1, 300, 5.65, 0.565, 0.253, 574, 378.8, 82.7, 5.9, 26.5, 3.19, 40},
 {1, 175, 5.65, 0.565, 0.253, 573, 384.3, 78.7, 4.9, 30.7, 3.16, 24}};

$x_{20a} = \{ \{1, 300, 11.15, 0.556, 0.363, 378.2, 77.4, 5.6, 22.9, 3.3, 74\},$
 {1, 300, 5.65, 0.565, 0.253, 377.4, 79.6, 5.6, 22.5, 3.1, 74},
 {1, 300, 1.70, 0.528, 0.278, 381.5, 78.7, 5.5, 23.1, 3.6, 59},
 {1, 50, 11.15, 0.556, 0.363, 378.5, 79.3, 5.6, 15.6, 3.3, 12},
 {1, 50, 5.65, 0.565, 0.253, 374.7, 79.6, 5.6, 16.4, 3.2, 12},
 {1, 50, 1.70, 0.528, 0.278, 377.4, 79.5, 5.6, 14.9, 3.6, 10},
 {1, 175, 5.65, 0.565, 0.235, 376.1, 80.0, 5.5, 21.9, 3.1, 42},
 {1, 175, 1.70, 0.528, 0.278, 377.3, 77.8, 5.5, 20.7, 3.6, 34},
 {1, 175, 5.65, 0.565, 0.253, 375.1, 79.8, 5.5, 21.6, 3.0, 43},
 {1, 175, 5.65, 0.565, 0.253, 378.4, 79.8, 5.5, 19.5, 3.1, 43},
 {1, 175, 5.65, 0.565, 0.253, 373.0, 79.2, 5.6, 20.1, 3.2, 41},
 {1, 300, 11.15, 0.556, 0.363, 376.6, 78.4, 5.4, 23.3, 3.4, 71},
 {1, 300, 5.65, 0.565, 0.253, 375.5, 81.0, 5.4, 23.8, 3.3, 69},
 {1, 300, 1.70, 0.528, 0.278, 379.8, 78.9, 5.5, 22.9, 3.7, 57},
 {1, 50, 11.15, 0.556, 0.363, 374.4, 76.8, 5.4, 14.8, 3.4, 12},
 {1, 50, 5.65, 0.565, 0.253, 373.1, 77.0, 5.5, 18.6, 3.2, 12},
 {1, 50, 1.70, 0.528, 0.278, 378.6, 78.5, 5.6, 14.3, 3.5, 10},
 {1, 175, 11.15, 0.556, 0.363, 377.9, 80.4, 5.6, 20.1, 3.3, 43},
 {1, 175, 5.65, 0.565, 0.235, 374.6, 80.3, 5.5, 20.1, 3.1, 42},
 {1, 175, 1.70, 0.528, 0.278, 379.1, 79.3, 5.5, 19.8, 3.6, 34},
 {1, 175, 5.65, 0.565, 0.253, 374.0, 80.7, 5.4, 21.3, 3.1, 42},
 {1, 175, 5.65, 0.565, 0.253, 375.7, 80.1, 5.5, 22.1, 3.3, 40},
 {1, 175, 5.65, 0.565, 0.253, 375.6, 78.3, 5.4, 21.7, 3.3, 40},
 {1, 50, 5.65, 0.565, 0.253, 376.7, 78.2, 3.7, 32.5, 2.20, 10},
 {1, 300, 5.65, 0.565, 0.253, 381.8, 78.3, 3.6, 36.6, 2.29, 56},
 {1, 50, 5.65, 0.565, 0.253, 372.0, 78.6, 5.8, 27.8, 3.26, 7},
 {1, 300, 5.65, 0.565, 0.253, 378.8, 82.7, 5.9, 26.5, 3.19, 40},
 {1, 175, 5.65, 0.565, 0.253, 384.3, 78.7, 4.9, 30.7, 3.16, 24}};

$x_{20a} = \{ \{1, 300, 11.15, 0.556, 0.363, 77.4, 5.6, 22.9, 3.3, 74\},$
 {1, 300, 5.65, 0.565, 0.253, 79.6, 5.6, 22.5, 3.1, 74},
 {1, 300, 1.70, 0.528, 0.278, 78.7, 5.5, 23.1, 3.6, 59},

{1, 50, 11.15, 0.556, 0.363, 79.3, 5.6, 15.6, 3.3, 12},
 {1, 50, 5.65, 0.565, 0.253, 79.6, 5.6, 16.4, 3.2, 12},
 {1, 50, 1.70, 0.528, 0.278, 79.5, 5.6, 14.9, 3.6, 10},
 {1, 175, 5.65, 0.565, 0.235, 80.0, 5.5, 21.9, 3.1, 42},
 {1, 175, 1.70, 0.528, 0.278, 77.8, 5.5, 20.7, 3.6, 34},
 {1, 175, 5.65, 0.565, 0.253, 79.8, 5.5, 21.6, 3.0, 43},
 {1, 175, 5.65, 0.565, 0.253, 79.8, 5.5, 19.5, 3.1, 43},
 {1, 175, 5.65, 0.565, 0.253, 79.2, 5.6, 20.1, 3.2, 41},
 {1, 300, 11.15, 0.556, 0.363, 78.4, 5.4, 23.3, 3.4, 71},
 {1, 300, 5.65, 0.565, 0.253, 81.0, 5.4, 23.8, 3.3, 69},
 {1, 300, 1.70, 0.528, 0.278, 78.9, 5.5, 22.9, 3.7, 57},
 {1, 50, 11.15, 0.556, 0.363, 76.8, 5.4, 14.8, 3.4, 12},
 {1, 50, 5.65, 0.565, 0.253, 77.0, 5.5, 18.6, 3.2, 12},
 {1, 50, 1.70, 0.528, 0.278, 78.5, 5.6, 14.3, 3.5, 10},
 {1, 175, 11.15, 0.556, 0.363, 80.4, 5.6, 20.1, 3.3, 43},
 {1, 175, 5.65, 0.565, 0.235, 80.3, 5.5, 20.1, 3.1, 42},
 {1, 175, 1.70, 0.528, 0.278, 79.3, 5.5, 19.8, 3.6, 34},
 {1, 175, 5.65, 0.565, 0.253, 80.7, 5.4, 21.3, 3.1, 42},
 {1, 175, 5.65, 0.565, 0.253, 80.1, 5.5, 22.1, 3.3, 40},
 {1, 175, 5.65, 0.565, 0.253, 78.3, 5.4, 21.7, 3.3, 40},
 {1, 50, 5.65, 0.565, 0.253, 78.2, 3.7, 32.5, 2.20, 10},
 {1, 300, 5.65, 0.565, 0.253, 78.3, 3.6, 36.6, 2.29, 56},
 {1, 50, 5.65, 0.565, 0.253, 78.6, 5.8, 27.8, 3.26, 7},
 {1, 300, 5.65, 0.565, 0.253, 82.7, 5.9, 26.5, 3.19, 40},
 {1, 175, 5.65, 0.565, 0.253, 78.7, 4.9, 30.7, 3.16, 24}};

x20a = {{1, 300, 11.15, 0.556, 0.363, 5.6, 22.9, 3.3, 74},
 {1, 300, 5.65, 0.565, 0.253, 5.6, 22.5, 3.1, 74},
 {1, 300, 1.70, 0.528, 0.278, 5.5, 23.1, 3.6, 59},
 {1, 50, 11.15, 0.556, 0.363, 5.6, 15.6, 3.3, 12},
 {1, 50, 5.65, 0.565, 0.253, 5.6, 16.4, 3.2, 12},
 {1, 50, 1.70, 0.528, 0.278, 5.6, 14.9, 3.6, 10},
 {1, 175, 5.65, 0.565, 0.235, 5.5, 21.9, 3.1, 42},
 {1, 175, 1.70, 0.528, 0.278, 5.5, 20.7, 3.6, 34},
 {1, 175, 5.65, 0.565, 0.253, 5.5, 21.6, 3.0, 43},
 {1, 175, 5.65, 0.565, 0.253, 5.5, 19.5, 3.1, 43},
 {1, 175, 5.65, 0.565, 0.253, 5.6, 20.1, 3.2, 41},
 {1, 300, 11.15, 0.556, 0.363, 5.4, 23.3, 3.4, 71},
 {1, 300, 5.65, 0.565, 0.253, 5.4, 23.8, 3.3, 69},
 {1, 300, 1.70, 0.528, 0.278, 5.5, 22.9, 3.7, 57},
 {1, 50, 11.15, 0.556, 0.363, 5.4, 14.8, 3.4, 12},
 {1, 50, 5.65, 0.565, 0.253, 5.5, 18.6, 3.2, 12},
 {1, 50, 1.70, 0.528, 0.278, 5.6, 14.3, 3.5, 10},
 {1, 175, 11.15, 0.556, 0.363, 5.6, 20.1, 3.3, 43},
 {1, 175, 5.65, 0.565, 0.235, 5.5, 20.1, 3.1, 42},
 {1, 175, 1.70, 0.528, 0.278, 5.5, 19.8, 3.6, 34},
 {1, 175, 5.65, 0.565, 0.253, 5.4, 21.3, 3.1, 42},
 {1, 175, 5.65, 0.565, 0.253, 5.5, 22.1, 3.3, 40},
 {1, 175, 5.65, 0.565, 0.253, 5.4, 21.7, 3.3, 40},
 {1, 50, 5.65, 0.565, 0.253, 3.7, 32.5, 2.20, 10},
 {1, 300, 5.65, 0.565, 0.253, 3.6, 36.6, 2.29, 56},
 {1, 50, 5.65, 0.565, 0.253, 5.8, 27.8, 3.26, 7},
 {1, 300, 5.65, 0.565, 0.253, 5.9, 26.5, 3.19, 40},
 {1, 175, 5.65, 0.565, 0.253, 4.9, 30.7, 3.16, 24}};

x20a = {{1, 300, 11.15, 0.556, 0.363, 5.6, 3.3, 74},
 {1, 300, 5.65, 0.565, 0.253, 5.6, 3.1, 74},

{1, 300, 1.70, 0.528, 0.278, 5.5, 3.6, 59},
 {1, 50, 11.15, 0.556, 0.363, 5.6, 3.3, 12},
 {1, 50, 5.65, 0.565, 0.253, 5.6, 3.2, 12},
 {1, 50, 1.70, 0.528, 0.278, 5.6, 3.6, 10},
 {1, 175, 5.65, 0.565, 0.235, 5.5, 3.1, 42},
 {1, 175, 1.70, 0.528, 0.278, 5.5, 3.6, 34},
 {1, 175, 5.65, 0.565, 0.253, 5.5, 3.0, 43},
 {1, 175, 5.65, 0.565, 0.253, 5.5, 3.1, 43},
 {1, 175, 5.65, 0.565, 0.253, 5.6, 3.2, 41},
 {1, 300, 11.15, 0.556, 0.363, 5.4, 3.4, 71},
 {1, 300, 5.65, 0.565, 0.253, 5.4, 3.3, 69},
 {1, 300, 1.70, 0.528, 0.278, 5.5, 3.7, 57},
 {1, 50, 11.15, 0.556, 0.363, 5.4, 3.4, 12},
 {1, 50, 5.65, 0.565, 0.253, 5.5, 3.2, 12},
 {1, 50, 1.70, 0.528, 0.278, 5.6, 3.5, 10},
 {1, 175, 11.15, 0.556, 0.363, 5.6, 3.3, 43},
 {1, 175, 5.65, 0.565, 0.235, 5.5, 3.1, 42},
 {1, 175, 1.70, 0.528, 0.278, 5.5, 3.6, 34},
 {1, 175, 5.65, 0.565, 0.253, 5.4, 3.1, 42},
 {1, 175, 5.65, 0.565, 0.253, 5.5, 3.3, 40},
 {1, 175, 5.65, 0.565, 0.253, 5.4, 3.3, 40},
 {1, 50, 5.65, 0.565, 0.253, 3.7, 2.20, 10},
 {1, 300, 5.65, 0.565, 0.253, 3.6, 2.29, 56},
 {1, 50, 5.65, 0.565, 0.253, 5.8, 3.26, 7},
 {1, 300, 5.65, 0.565, 0.253, 5.9, 3.19, 40},
 {1, 175, 5.65, 0.565, 0.253, 4.9, 3.16, 24}};

x20a = {{1, 300, 11.15, 0.556, 0.363, 3.3, 74},
 {1, 300, 5.65, 0.565, 0.253, 3.1, 74},
 {1, 300, 1.70, 0.528, 0.278, 3.6, 59},
 {1, 50, 11.15, 0.556, 0.363, 3.3, 12},
 {1, 50, 5.65, 0.565, 0.253, 3.2, 12},
 {1, 50, 1.70, 0.528, 0.278, 3.6, 10},
 {1, 175, 5.65, 0.565, 0.235, 3.1, 42},
 {1, 175, 1.70, 0.528, 0.278, 3.6, 34},
 {1, 175, 5.65, 0.565, 0.253, 3.0, 43},
 {1, 175, 5.65, 0.565, 0.253, 3.1, 43},
 {1, 175, 5.65, 0.565, 0.253, 3.2, 41},
 {1, 300, 11.15, 0.556, 0.363, 3.4, 71},
 {1, 300, 5.65, 0.565, 0.253, 3.3, 69},
 {1, 300, 1.70, 0.528, 0.278, 3.7, 57},
 {1, 50, 11.15, 0.556, 0.363, 3.4, 12},
 {1, 50, 5.65, 0.565, 0.253, 3.2, 12},
 {1, 50, 1.70, 0.528, 0.278, 3.5, 10},
 {1, 175, 11.15, 0.556, 0.363, 3.3, 43},
 {1, 175, 5.65, 0.565, 0.235, 3.1, 42},
 {1, 175, 1.70, 0.528, 0.278, 3.6, 34},
 {1, 175, 5.65, 0.565, 0.253, 3.1, 42},
 {1, 175, 5.65, 0.565, 0.253, 3.3, 40},
 {1, 175, 5.65, 0.565, 0.253, 3.3, 40},
 {1, 50, 5.65, 0.565, 0.253, 2.20, 10},
 {1, 300, 5.65, 0.565, 0.253, 2.29, 56},
 {1, 50, 5.65, 0.565, 0.253, 3.26, 7},
 {1, 300, 5.65, 0.565, 0.253, 3.19, 40},
 {1, 175, 5.65, 0.565, 0.253, 3.16, 24}};

x20a = {{1, 300, 11.15, 0.556, 0.363, 74},
 {1, 300, 5.65, 0.565, 0.253, 74},
 {1, 300, 1.70, 0.528, 0.278, 59},

{1, 50, 11.15, 0.556, 0.363, 12},
 {1, 50, 5.65, 0.565, 0.253, 12},
 {1, 50, 1.70, 0.528, 0.278, 10},
 {1, 175, 5.65, 0.565, 0.235, 42},
 {1, 175, 1.70, 0.528, 0.278, 34},
 {1, 175, 5.65, 0.565, 0.253, 43},
 {1, 175, 5.65, 0.565, 0.253, 43},
 {1, 175, 5.65, 0.565, 0.253, 41},
 {1, 300, 11.15, 0.556, 0.363, 71},
 {1, 300, 5.65, 0.565, 0.253, 69},
 {1, 300, 1.70, 0.528, 0.278, 57},
 {1, 50, 11.15, 0.556, 0.363, 12},
 {1, 50, 5.65, 0.565, 0.253, 12},
 {1, 50, 1.70, 0.528, 0.278, 10},
 {1, 175, 11.15, 0.556, 0.363, 43},
 {1, 175, 5.65, 0.565, 0.235, 42},
 {1, 175, 1.70, 0.528, 0.278, 34},
 {1, 175, 5.65, 0.565, 0.253, 42},
 {1, 175, 5.65, 0.565, 0.253, 40},
 {1, 175, 5.65, 0.565, 0.253, 40},
 {1, 50, 5.65, 0.565, 0.253, 10},
 {1, 300, 5.65, 0.565, 0.253, 56},
 {1, 50, 5.65, 0.565, 0.253, 7},
 {1, 300, 5.65, 0.565, 0.253, 40},
 {1, 175, 5.65, 0.565, 0.253, 24}};

x20a = {{1, 300, 11.15, 0.556, 74},
 {1, 300, 5.65, 0.565, 74},
 {1, 300, 1.70, 0.528, 59},
 {1, 50, 11.15, 0.556, 12},
 {1, 50, 5.65, 0.565, 12},
 {1, 50, 1.70, 0.528, 10},
 {1, 175, 5.65, 0.565, 42},
 {1, 175, 1.70, 0.528, 34},
 {1, 175, 5.65, 0.565, 43},
 {1, 175, 5.65, 0.565, 43},
 {1, 175, 5.65, 0.565, 41},
 {1, 300, 11.15, 0.556, 71},
 {1, 300, 5.65, 0.565, 69},
 {1, 300, 1.70, 0.528, 57},
 {1, 50, 11.15, 0.556, 12},
 {1, 50, 5.65, 0.565, 12},
 {1, 50, 1.70, 0.528, 10},
 {1, 175, 11.15, 0.556, 43},
 {1, 175, 5.65, 0.565, 42},
 {1, 175, 1.70, 0.528, 34},
 {1, 175, 5.65, 0.565, 42},
 {1, 175, 5.65, 0.565, 40},
 {1, 175, 5.65, 0.565, 40},
 {1, 50, 5.65, 0.565, 10},
 {1, 300, 5.65, 0.565, 56},
 {1, 50, 5.65, 0.565, 7},
 {1, 300, 5.65, 0.565, 40},
 {1, 175, 5.65, 0.565, 24}};

(*x20a = {{1, 300, 0.556, 74},
 {1, 300, 0.565, 74},
 {1, 300, 0.528, 59},
 {1, 50, 0.556, 12},

```

{1, 50, 0.565, 12},
{1, 50, 0.528, 10},
{1, 175, 0.565, 42},
{1, 175, 0.528, 34},
{1, 175, 0.565, 43},
{1, 175, 0.565, 43},
{1, 175, 0.565, 41},
{1, 300, 0.556, 71},
{1, 300, 0.565, 69},
{1, 300, 0.528, 57},
{1, 50, 0.556, 12},
{1, 50, 0.565, 12},
{1, 50, 0.528, 10},
{1, 175, 0.556, 43},
{1, 175, 0.565, 42},
{1, 175, 0.528, 34},
{1, 175, 0.565, 42},
{1, 175, 0.565, 40},
{1, 175, 0.565, 40},
{1, 50, 0.565, 10},
{1, 300, 0.565, 56},
{1, 50, 0.565, 7},
{1, 300, 0.565, 40},
{1, 175, 0.565, 24}};

```

```

x20a = {{1, 300, 74},
{1, 300, 74},
{1, 300, 59},
{1, 50, 12},
{1, 50, 12},
{1, 50, 10},
{1, 175, 42},
{1, 175, 34},
{1, 175, 43},
{1, 175, 43},
{1, 175, 41},
{1, 300, 71},
{1, 300, 69},
{1, 300, 57},
{1, 50, 12},
{1, 50, 12},
{1, 50, 10},
{1, 175, 43},
{1, 175, 42},
{1, 175, 34},
{1, 175, 42},
{1, 175, 40},
{1, 175, 40},
{1, 50, 10},
{1, 300, 56},
{1, 50, 7},
{1, 300, 40},
{1, 175, 24}}; *)

```

(* NORMALIZACIÓN DE LOS VALORES *)

```

mittelwert = Table[Mean[x20a[[All, j]]], {j, 1, Length[x20a[[1]]]};

```

```

mittelwert[[1]] = 0;
std = Table[StandardDeviation[x20a[[All, j]]], {j, 1, Length[x20a[[1]]}];
std[[1]] = 1;
x20 = Table[(x20a[[i, j]] - mittelwert[[j]])/std[[j]], {i, 1, 28}, {j, 1,
  Length[x20a[[1]]}];

(* etiqueta = {1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18,
  19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29}; *)

etiqueta = {1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19,
  20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28};

af = x20[[1]];

p = Length[af];
Print["Número de parámetros, p = ", p];

(* MEDIA GLOBAL *)

ymed = (ysum)/n; (* ymedrep = ysumrepet/nrep; *)

(*VECTOR DE LOS COEFICIENTES DE LA ECUACIÓN*)

valoresdek = {};
k = 0;

XTX20 = Transpose[x20].x20 + k*IdentityMatrix[p];

{u, md, v} = SingularValues[XTX20];
Print["Número de condicionamiento = ", md[[1]]/md[[10]]];

hat20 = Inverse[XTX20].Transpose[x20];
b20 = hat20.y20;
AppendTo[valoresdek, {k, b20}];

(*Variance inflation factor *)
cmatriz = Inverse[XTX20]; vif =
  Table[cmatriz[[i, i]], {i, 1, Length[cmatriz]}]; Print["VIF = ",
  MatrixForm[vif]];

(* Singular value decomposition
  Se va a introducir el numero de condicionamiento de la matriz hat *)

(*SUMA DE LOS CUADRADOS TOTALES*)

SST = Transpose[y20].y20 - n*ymed^2;

Print["Grados de libertad totales (n-1)= ", n - 1];

(*SUMA DE LOS CUADRADOS DE REGRESION*)

SSReg = Transpose[b20].Transpose[x20].y20 - n*ymed^2;
MSReg = SSReg/(p - 1);

Print["Grados de libertad, (p - 1)= ", p - 1];
Print["MSReg = ", MSReg];

```

```

(* SUMA DE LOS CUADRADOS DE LOS RESIDUOS*)

SSRes = Transpose[y20].y20 - Transpose[b20].Transpose[x20].y20;
MSRes = SSRes/(n - p);

Print["Grados de libertad (n-p)= ", n - p];

FRegRes = MSReg/MSRes;

Print["F (0.05;", p - 1, ";", n - p, ")= ";
      Quantile[FRatioDistribution[p - 1, n - p], 0.975]];
Print["p-value = ", FRatioPValue[FRegRes, p - 1, n - p]];

(* SUMA DE LOS CUADRADOS DEL ERROR PURO*)

Print["Grados de libertad (n-k)= ", n - nrep + 1];
MSPE = SSPE/(n - nrep + 1);

(*SUMA DE LOS CUADRADOS ASOCIADO A LA FALTA DE AJUSTE*)

SSLOF = SSRes - SSPE;

Print["Grados de liberta (k-p)= ", n - nrep + 1 - p];
MSLOF = SSLOF/(n - nrep + 1 - p);

FLOFPE = MSLOF/MSPE;

Print["F (0.05;", n - nrep + 1 - p, n - nrep + 1, ") = ",
      Quantile[FRatioDistribution[n - nrep + 1 - p, n - nrep + 1],
              0.975]];*)

(*COEFICIENTE DE MULTIPLE DETERMINACIÓN : R^2*)

R2 = SSReg/SST;
R2a = R2 - ((p - 1)/(n - p))*(1 - R2);
Print["Proporcion de la variación de y explicada por la correlación R2 =",
      R2];

Print["Coeficiente de regresión ajustado R2correg", R2a];

(*RESIDUOS*)

residuos = y20 - x20.b20;

std = StandardDeviation[Table[residuos[[i, 1]], {i, 1, Length[etiqueta]}]];

yestimada = x20.b20;
residuos1 = Table[ {yestimada[[i, 1]], residuos[[i, 1]]/std}, {i, 1, n}];

Print["RESIDUOS", MatrixForm[residuos1]];

Print["Residuos tipificados"];

ListPlot[residuos1];

residuos2 =
  Table[{residuos1[[i, 1]], residuos1[[i, 2]], etiqueta[[i]]}, {i, 1,
    Length[etiqueta]}];
LabeledListPlot[residuos2, PlotRange -> {{40, 65}, {-5, 5}}];

```

```

Print["COEFICIENTES =", MatrixForm[b20]];

Vb = MSRes[[1, 1]]*Inverse[XTX20];
Print["V(b) =", MatrixForm[Vb]];

(*Normalidad de los residuos*)

residuos3 = Sort[Table[{ residuos[[i, 1]]/std, etiqueta[[i]], {i, 1, n}}];

zdraw = Table[{residuos3[[i, 1]],
  Quantile[NormalDistribution[0, 1], (i - 0.5)/n],
  residuos3[[i, 2]]}, {i, 1, n}];

Print["Normalidad de los residuos "]; Print[MatrixForm[zdraw]];

LabeledListPlot[zdraw, PlotRange -> {{-3, 3}, {-3, 3}}];

ISEtotal = Table[Abs[b20[[i]]]*Vb[[i, i]]^0.5, {i, 1, p}];
s = 0;
For[i = 1, i <= p, s = s + ISEtotal[[i]]; i = i + 1];
ISEindiv = Table[ISEtotal[[i]]/s, {i, 1, p}];

Print["zv ISE = ", MatrixForm[ISEindiv]];

intervalo =
  Table[Quantile[StudentTDistribution[n - p], 0.975]*(Vb[[i, i]]^0.5, {i, 1,
  p}];
Print["Intervalo =", MatrixForm[intervalo]];
IC = Table[{b20[[i]] -
  Quantile[StudentTDistribution[n - p], 0.975]*(Vb[[i, i]]^0.5,
  b20[[i]],
  b20[[i]] +
  Quantile[StudentTDistribution[n - p], 0.975]*(Vb[[i, i]]^0.5), {i,
  1, p}];

Print["Intervalo de confianza 95% ="MatrixForm[IC]];

(* CALCULO DEL VALOR DE PRESS Y Q2 *)

ntot = Length[y20];
press = 0;

For[i = 1, i <= ntot, i++,
valx = x20[[1]];(*Print["valx = ", valx];*)
x20 = Drop[x20, 1];

yval = y20[[1]];(*Print["valy= ", yval];*)
y20 = Drop[y20, 1];

af = x20[[1]];

  p = Length[af];

n = Length[y20];

ysum = 0;

```



```

Do[ysum = ysum + y20[[i, 1]], {i, 1, n}];

(* MEDIA GLOBAL *)

ymed = (ysum)/(n);

(* VECTOR DE LOS COEFICIENTES DE LA ECUACIÓN *)

XTX20 = Transpose[x20].x20;
hat20 = Inverse[XTX20].Transpose[x20];
b20 = hat20.y20;

(*Print[" b = ", MatrixForm[b20]];*)
(*Print["valx.b20 =", valx.b20];*)

press = press + (yval - valx.b20)^2;

AppendTo[x20, valx];
AppendTo[y20, yval]];

Print["PRESS = ", press];
q2 = 1 - (press/SST);
Print["Q2 = ", q2];

```

Análisis robusto de regresión: a) método de Hueber y b) método de Tukey.

```

<< Graphics`Graphics`
<< Statistics`DescriptiveStatistics`
<< Statistics`ContinuousDistributions`

```

(*ANÁLISIS DE LA RESPUESTA EN SUPERFICIE PARA UN MODELO CUADRÁTICO

El modelo a estudiar corresponde a la siguiente ecuación :

$$y = a_0 + a_1 x_1 + a_2 x_2 + a_3 x_3 + a_4 x_4 + a_5 x_5 + a_6 x_6 + a_7 x_7 + a_8 x_8 + a_9 x_9 + a_{10} x_{10} + a_{11} x_{11}$$

{L, dp, eps, Oll, text, R, OIF, T, P, q, tau, up, tlecho};

x20 = matriz de los coeficientes tipificados;
y20 = matriz de respuestas;*)

```

Print["No olvidar el valor de la constante c para la función de Hueber "];
hueber = 2.5;
(*COEFICIENTES*)
(*a0, a1, a2, a12, a11, a22*)

```

x20a = {{1, 300, 11.15, 0.556, 0.363, 600, 378.2, 77.4, 5.6, 22.9, 3.3, 74},
 {1, 300, 5.65, 0.565, 0.253, 576, 377.4, 79.6, 5.6, 22.5, 3.1, 74},
 {1, 300, 1.70, 0.528, 0.278, 580, 381.5, 78.7, 5.5, 23.1, 3.6, 59},
 {1, 50, 11.15, 0.556, 0.363, 575, 378.5, 79.3, 5.6, 15.6, 3.3, 12},
 {1, 50, 5.65, 0.565, 0.253, 581, 374.7, 79.6, 5.6, 16.4, 3.2, 12},
 {1, 50, 1.70, 0.528, 0.278, 584, 377.4, 79.5, 5.6, 14.9, 3.6, 10},
 {1, 175, 11.15, 0.556, 0.363, 586, 376.7, 80, 5.6, 20.2, 3.3, 43},
 {1, 175, 5.65, 0.565, 0.235, 576, 376.1, 80.0, 5.5, 21.9, 3.1, 42},
 {1, 175, 1.70, 0.528, 0.278, 577, 377.3, 77.8, 5.5, 20.7, 3.6, 34},
 {1, 175, 5.65, 0.565, 0.253, 581, 375.1, 79.8, 5.5, 21.6, 3.0, 43},
 {1, 175, 5.65, 0.565, 0.253, 578, 378.4, 79.8, 5.5, 19.5, 3.1, 43},
 {1, 175, 5.65, 0.565, 0.253, 580, 373.0, 79.2, 5.6, 20.1, 3.2, 41},
 {1, 300, 11.15, 0.556, 0.363, 588, 376.6, 78.4, 5.4, 23.3, 3.4, 71},
 {1, 300, 5.65, 0.565, 0.253, 578, 375.5, 81.0, 5.4, 23.8, 3.3, 69},
 {1, 300, 1.70, 0.528, 0.278, 589, 379.8, 78.9, 5.5, 22.9, 3.7, 57},
 {1, 50, 11.15, 0.556, 0.363, 586, 374.4, 76.8, 5.4, 14.8, 3.4, 12},
 {1, 50, 5.65, 0.565, 0.253, 585, 373.1, 77.0, 5.5, 18.6, 3.2, 12},
 {1, 50, 1.70, 0.528, 0.278, 573, 378.6, 78.5, 5.6, 14.3, 3.5, 10},
 {1, 175, 11.15, 0.556, 0.363, 581, 377.9, 80.4, 5.6, 20.1, 3.3, 43},
 {1, 175, 5.65, 0.565, 0.235, 600, 374.6, 80.3, 5.5, 20.1, 3.1, 42},
 {1, 175, 1.70, 0.528, 0.278, 584, 379.1, 79.3, 5.5, 19.8, 3.6, 34},
 {1, 175, 5.65, 0.565, 0.253, 575, 374.0, 80.7, 5.4, 21.3, 3.1, 42},
 {1, 175, 5.65, 0.565, 0.253, 601, 375.7, 80.1, 5.5, 22.1, 3.3, 40},
 {1, 175, 5.65, 0.565, 0.253, 578, 375.6, 78.3, 5.4, 21.7, 3.3, 40},
 {1, 50, 5.65, 0.565, 0.253, 572, 376.7, 78.2, 3.7, 32.5, 2.20, 10},
 {1, 300, 5.65, 0.565, 0.253, 560, 381.8, 78.3, 3.6, 36.6, 2.29, 56},
 {1, 50, 5.65, 0.565, 0.253, 573, 372.0, 78.6, 5.8, 27.8, 3.26, 7},
 {1, 300, 5.65, 0.565, 0.253, 574, 378.8, 82.7, 5.9, 26.5, 3.19, 40},
 {1, 175, 5.65, 0.565, 0.253, 573, 384.3, 78.7, 4.9, 30.7, 3.16, 24}};

(* NORMALIZACIÓN DE LOS VALORES *)

mittelwert = Table[Mean[x20a[[All, j]]], {j, 1, 12}]; mittelwert[[1]] = 0;

std = Table[StandardDeviation[x20a[[All, j]]], {j, 1, 12}]; std[[1]] = 1;

x20 = Table[(x20a[[i, j]] - mittelwert[[j]])/std[[j]], {i, 1, 29}, {j, 1, 12}];

etiqueta = {1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29};

```
(*a0, a1, a2, a3, a12, a13, a23, a123, a11, a22*)
```

```
af = x20[[1]];
```

```
p = Length[af];
```

```
Print["Número de parámetros, p = ", p];
```

```
(*RESULTADOS*)
```

```
y20 = {{61.82}, {44.98}, {52.42}, {61.98}, {47.09}, {51.56}, {56.22}, \
{47.28}, {53.06}, {44.73}, {44.02}, {45.49}, {63.75}, {47.56}, \
{53.45}, {57.23}, {45.30}, {53.33}, {63.74}, {44.20}, {52.52}, {48.83}, \
{46.27}, {44.93}, {42.83}, {36.02}, {41.18}, {38.70}, {41.76}};
```

```
n = Length[y20];
```

```
(* VECTOR DE LOS COEFICIENTES DE LA ECUACIÓN *)
```

```
weigh = IdentityMatrix[Length[y20]];
```

```
Print[MatrixForm[weigh]];
```

```
XTX20 = (Transpose[x20].weigh).x20;
```

```
hat20 = Inverse[XTX20].Transpose[x20].weigh;
```

```
b20 = hat20.y20;
```

```
Print["Coeficientes de la ecuación", MatrixForm[b20]];
```

```
residuos = y20 - x20.b20;
```

```
n = Length[residuos];
```

```
S = Median[Table[Abs[residuos[[i, 1]]], {i, 1, n}]];
```

```
(* Método de Hueber*)
```

```
wei[res_, MAD_, c_] :=
```

```
Which[Abs[res]/MAD <= c, 1, Abs[res]/MAD > c, MAD*c/Abs[res]];
```

```
(* Método de Tukey*)
```

```
(*
```

```
No olvidar introducir el parámetro d
```

```
wei[res_, MAD_, d_] :=
```

```
Which[Abs[res]/(d*MAD)] <= 1, (1 - (res/(d*MAD))^2)^2,
```

```
Abs[res]/(d*MAD)] > 1, 0];
```

```
*)
```

```
vector = {}; vector1 = {};
```

```

coeficientes = {};
(* ITERACIONES *)
Do[ponderado =
  DiagonalMatrix[Table[wei[residuos[[i, 1]], S, hueber], {i, 1, n}]];

  XTX20 = Transpose[x20].ponderado.x20;
hat20 = Inverse[XTX20].Transpose[x20].ponderado;

b20 = hat20.y20;
  AppendTo[coeficientes, b20];
  residuos = y20 - x20.b20;
  k = 0;
  Do[k = k + Abs[residuos[[i, 1]]], {i, 1, n}];
  AppendTo[vector1, k]
  n = Length[residuos];
  S = Median[Table[Abs[residuos[[i, 1]]], {i, 1, n}]];
  AppendTo[vector, S], {400}];

Print["Coeficientes de la ecuacion final = ", MatrixForm[b20]];

(* Estimación del intervalo de confianza de los datos del modelo : *)
s = 0; w = 0;
hueber = 3;
For [i = 1, i <= n, s = s + (n^2*(ponderado[[i, i]]*residuos[[i, 1]]^2);
  If[Abs[residuos[[i, 1]]] >= (hueber*S), w = w + 1]; i = i + 1];
tau2 = s/(w^2*(Length[y20] - Length[x20[[1]]]);
Print[" tau2 = ", tau2];
varcoefmatrix = Inverse[Transpose[x20].x20];
coefvar = Table[varcoefmatrix[[i, i]], {i, 1, Length[x20[[1]]}];
Print["coefvar = ", coefvar];
Print[" Coeficientes + desviación estandar " ,
  MatrixForm[
    Table[{b20[[i, 1]], coefvar[[i]^0.5}, {i, 1, Length[x20[[1]]}]]];

Print["Valor de la mediana de los residuos"];
ListPlot[vector, PlotJoined -> True];
Print["Suma de los residuos"];
ListPlot[vector1, PlotJoined -> True];

```

(* Valores de ponderación comparados con los residuos *)

respond =

```
Table[{residuos[[i, 1]], ponderado[[i, i]], {i, 1, Length[etiqueta]}}];
Print["Residuos vs. weight = ", MatrixForm[respond]];
ListPlot[respond];
```

(* Representación de los residuos *)

yestimada = x20.b20;

```
residuos1 = Table[ {yestimada[[i, 1]], residuos[[i, 1]], {i, 1, n}}];
Print["RESIDUOS = ", MatrixForm[residuos1]];
Print["Estos residuos contienen la matriz de ponderación!!!!"];
ListPlot[residuos1];
Print["Matriz de ponderación"];
Print[MatrixForm[ponderado]];
```

residuos2 =

```
Table[{residuos1[[i, 1]], residuos1[[i, 2]], etiqueta[[i]]}, {i, 1,
Length[etiqueta]}}];
LabeledListPlot[residuos2, PlotRange -> {{40, 65}, {-10, 10}}];
```

(* y experimental vs y estimada *)

```
Print["yexperimental vs yestimada"];
yvsy = Table[{y20[[i, 1]], yestimada[[i, 1]], etiqueta[[i]]}, {i, 1, n}}];
LabeledListPlot[yvsy, PlotRange -> {{40, 65}, {40, 65}}];
```

Print["residuo (yexp-yest) vs yest"];

residuosreal =

```
Table[{yestimada[[i, 1]], y20[[i, 1]] - yestimada[[i, 1]],
etiqueta[[i]]}, {i, 1, n}}];
LabeledListPlot[residuosreal, PlotRange -> {{40, 65}, {-5, 5}}];
DisplayTogether[
ListPlot[
Table[Abs[coeficientes[[i, 1, 1]] - coeficientes[[i + 1, 1, 1]]]/
coeficientes[[i + 1, 1, 1]], {i, 1, 399}], PlotJoined -> True],
ListPlot[
Table[Abs[coeficientes[[i, 2, 1]] - coeficientes[[i + 1, 2, 1]]]/
coeficientes[[i + 1, 2, 1]], {i, 1, 399}], PlotJoined -> True],
ListPlot[
```

```
Table[Abs[coeficientes[[i, 3, 1]] - coeficientes[[i + 1, 3, 1]]/  
coeficientes[[i + 1, 3, 1]], {i, 1, 399}], PlotJoined -> True],  
ListPlot[  
Table[Abs[coeficientes[[i, 4, 1]] - coeficientes[[i + 1, 4, 1]]/  
coeficientes[[i + 1, 4, 1]], {i, 1, 399}], PlotJoined -> True],  
ListPlot[  
Table[Abs[coeficientes[[i, 5, 1]] - coeficientes[[i + 1, 5, 1]]/  
coeficientes[[i + 1, 5, 1]], {i, 1, 399}], PlotJoined -> True],  
ListPlot[  
Table[Abs[coeficientes[[i, 6, 1]] - coeficientes[[i + 1, 6, 1]]/  
coeficientes[[i + 1, 6, 1]], {i, 1, 399}], PlotJoined -> True],  
ListPlot[  
Table[Abs[coeficientes[[i, 7, 1]] - coeficientes[[i + 1, 7, 1]]/  
coeficientes[[i + 1, 7, 1]], {i, 1, 399}], PlotJoined -> True],  
ListPlot[  
Table[Abs[coeficientes[[i, 8, 1]] - coeficientes[[i + 1, 8, 1]]/  
coeficientes[[i + 1, 8, 1]], {i, 1, 399}], PlotJoined -> True],  
ListPlot[  
Table[Abs[coeficientes[[i, 9, 1]] - coeficientes[[i + 1, 9, 1]]/  
coeficientes[[i + 1, 9, 1]], {i, 1, 399}], PlotJoined -> True],  
ListPlot[  
Table[Abs[coeficientes[[i, 10, 1]] - coeficientes[[i + 1, 10, 1]]/  
coeficientes[[i + 1, 10, 1]], {i, 1, 399}], PlotJoined -> True]]
```

**4. EFECTO DE LA PRESIÓN, LA
TEMPERATURA Y EL CAUDAL EN LA
EXTRACCIÓN.**

Símbolos utilizados.

Abs		absorbancia
a_i		coeficientes
b_i		coeficientes
m_{ext}	[g]	masa extraída
Ol_f	[-]	relación materia orgánica / materia inorgánica
P	[bar]	presión
q	[kg/h]	caudal
T	[°C]	temperatura
R		rendimiento
z		residuo normalizado
α		Coeficiente de extinción
σ		desviación estándar

4.1 Introducción.

La extracción con fluidos supercríticos de las pizarras bituminosas representa una alternativa a los procesos tradicionales de pirólisis en donde es necesario trabajar a altas temperaturas próximas a los 500 -700 °C. Sin embargo, a pesar de esta alta temperatura no es posible recuperar toda la materia orgánica. Existe un residuo carbonoso, coque, que permanece inerte y no puede ser extraído [1].

Los carbones y las pizarras bituminosas contienen materia orgánica que es soluble en los disolventes en condiciones ambiente, ésta constituye el bitumen. El kerogeno es la parte insoluble, la cual solamente puede ser extraída aumentando la temperatura. La temperatura favorece la ruptura de enlaces y la producción de compuestos de bajo peso molecular. Estos compuestos pueden solubilizarse en un disolvente cuya capacidad para solubilizar se ve incrementada en la región supercrítica. Es por ello que resulta interesante la selección de un disolvente con el punto crítico a temperaturas próximas a las de comienzo de la pirólisis.

La gran eficiencia que se obtiene de la extracción con fluidos supercríticos de la materia orgánica presente en el carbón, pizarras bituminosas y otros compuestos que poseen materia orgánica no sólo se debe al incremento de la difusividad en los fluidos supercríticos. En estos casos el uso de disolventes cuyo punto crítico se encuentra en la zona de subpirólisis, caso por ejemplo del tolueno, incrementa sustancialmente la ruptura de enlaces debido a la temperatura.

La ruptura de enlaces homolíticos es el paso limitante en la depolimerización de carbones con disolventes en condiciones subcríticas en el intervalo entre 300 y 400°C [2]. Se ha encontrado evidencia de que ciertos disolventes influyen en el proceso de depolimerización favoreciendo la ruptura de enlaces, como por ejemplo la piridina. Pero en este caso existe una real reacción química entre el disolvente y la materia orgánica.

La depolimerización que ocurre entre 300°C y 400°C es debida a la presencia de enlaces débiles en la molécula de kerogeno o a la existencia de interacciones débiles en la estructura que pueden romperse con débiles energías de activación o procesos de solvatación por parte del disolvente.

Diferentes autores concluyen que la extracción de las pizarras bituminosas constituye un proceso de pirólisis en presencia de disolvente [1-3].

Para el mejor de los conocimientos del autor hasta la fecha de redacción del presente manuscrito, no existen trabajos estudiando el efecto de la temperatura y la presión en la región de subpirólisis del kerogeno. Trabajando a temperaturas por debajo de la de pirólisis del material se evita la formación de volátiles (hidrocarburos ligeros). El uso combinado del tolueno supercrítico va a permitir disolver aquellas fracciones que sean solubles a la temperatura de trabajo en el tolueno supercrítico. Modificando la temperatura y la presión se podrá modificar el tipo de compuestos que son solubles en el tolueno. Aquellos que no sean solubles permanecerán en la estructura y probablemente podrán recombinarse para formar coque.

A temperaturas inferiores a 280-300 °C la mayoría de la materia orgánica extraída corresponde a compuestos que se extraen por medios físicos, sin ninguna reacción química.

Las temperaturas de extracción seleccionadas en este trabajo corresponden a la zona de pirólisis suave donde la molécula de kerogeno comienza a romperse de forma masiva. En esta región existe un verdadero proceso de reacción química de la materia orgánica.

A temperaturas superiores a 430°C se produce una destrucción de la estructura del kerogeno con reacciones secundarias de repolimerización, formación de gases y coque. Esta zona de operación no es deseable para los experimentos.

El tolueno ($T_c = 318.5 \text{ °C}$, $P_c = 41.1 \text{ bar}$) presenta unas buenas propiedades de solubilidad para la materia orgánica [5] y no es previsible que reaccione con la materia orgánica del kerogeno. Además el punto crítico se encuentra en la región de subpirólisis lo que lo convierte en un disolvente adecuado para recuperar la materia orgánica de las pizarras.

En el presente trabajo se va a estudiar el efecto que la temperatura, presión y flujo másico tienen sobre la cinética de extracción de las pizarras bituminosas en un lecho fijo diferencial.

Como se indicó en el Capítulo 3 existen muchas variables que pueden influir en el proceso de extracción, pero sólo unas pocas lo hacen de forma significativa. Para limitar el efecto de la dispersión axial se realizarán experimentos utilizando un lecho diferencial con la misma altura de lecho y el mismo diámetro de partícula. El mismo tamaño de partícula implica un mismo contenido de materia orgánica, lo cual facilita el análisis de los resultados.

4.2 Materiales y métodos.

Las partículas de pizarra bituminosa fueron sometidas a una extracción en un aparato Soxhlet para estudiar el efecto de diferentes disolventes en la velocidad de extracción. Los disolventes fueron seleccionados dentro de un mismo intervalo de puntos de ebullición. En figura 4.1 se muestra la masa molecular, la temperatura de ebullición del disolvente y el parámetro de solubilidad. Este último representa una medida de la capacidad para disolver de un disolvente, así disolventes con similar parámetro de solubilidad son solubles entre sí.

Tabla 4.1. Disolventes para la extracción con Soxhlet de las pizarras bituminosas.

Disolvente.	Masa molecular [kg/kmol]	T _{ebullición} [°C]	Parámetro de solubilidad [MPa ^{1/2}]
Tolueno	92.14	110.6	18.2
Isobutanol	74.12	107.6	22.9
Metil Isobutil Cetona	100.16	116.0	17.4

La absorbancia de la solución extraída fue medida en el espectrofotómetro a 440 nm, lo que permitió seguir la cinética del proceso de extracción. En ninguno de los disolventes se observó un pico de absorbancia en el espectro UV-visible.

Por otro lado la experimentación en el lecho fijo se ha planificado de acuerdo a un diseño experimental 2³ con 4 puntos centrales, al cual se le

han añadido puntos adicionales de acuerdo con un diseño en estrella [6]. En la Tabla 4.2 se indica el plan experimental.

Tabla 4.2. Plan experimental.

	Diseño experimental					
	P [bar]	T [°C]	q [kg/h]	P [-]	T [-]	q [-]
1	45	325	2	-1	-1	-1
2	45	325	4	-1	-1	1
3	45	375	2	-1	1	-1
4	45	375	4	-1	1	1
5	75	325	2	1	-1	-1
6	75	325	4	1	-1	1
7	75	375	2	1	1	-1
8	75	375	4	1	1	1
9	60	350	3	0	0	0
10	60	350	3	0	0	0
11	60	350	3	0	0	0
12	35	350	3	-1.667	0	0
13	84.5	350	3	1.667	0	0
14	60	309	3	0	-1.667	0
15	60	391	3	0	1.667	0
16	60	350	4.6	0	0	1.667
17	60	350	1.7	0	0	-1.667

Las partículas utilizadas en la extracción corresponden a la fracción 1.41 -2.00 mm con un contenido de materia orgánica del 22,5% o lo que es lo mismo 0.290 kg materia orgánica/ kg de materia inorgánica.

En todos los experimentos se utilizó un lecho de partículas diferencial consistente en 25 gramos de partículas. Las partículas fueron fluidizadas, para eliminar lo finos existentes y sometidas a 107 °C en estufa durante 24 horas para eliminar los volátiles presentes en el mineral.

Los experimentos fueron llevados a cabo en la instalación descrita en el Capítulo 3 hasta un tiempo total de 200 minutos de extracción. Al cabo de

los cuales, el calentamiento se detuvo y se disminuyó la presión para vaporizar el tolueno existente en el lecho fijo.

Las cinéticas fueron registradas midiendo la absorbancia de forma continua utilizando el mismo sistema descrito en el Capítulo 3.

La medida del rendimiento de la extracción se realizó de acuerdo con el método descrito en el Capítulo 2, midiendo el contenido de cenizas antes y después de la extracción.

4.3 Resultados experimentales y discusión.

Las pizarras bituminosas sometidas a extracción en el Soxhlet no presentaron una diferencia significativa en el contenido de materia orgánica extraído. Representando este valor aproximadamente un 1% del contenido de materia orgánica inicial.

De mayor interés para el presente estudio ha sido la velocidad de extracción de la materia orgánica con diferentes disolventes, cuyos valores se indican en la Figura 4.1. La afinidad entre el disolvente y la materia orgánica soluble proporcionará una idea la naturaleza de la materia orgánica presente en el mineral. Los disolventes fueron escogidos de acuerdo a su polaridad y por presentar todos ellos un punto de ebullición semejante.

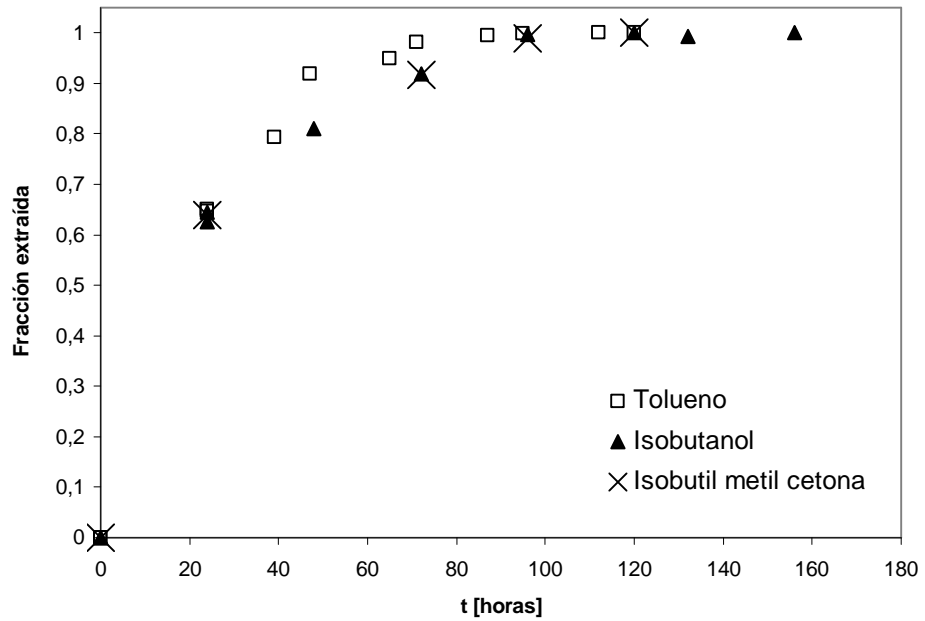


Figura 4.1. Cinética de extracción con el Soxhlet de las pizarras con diferentes disolventes a presión atmosférica.

La cinética de extracción para el Soxhlet indica que el proceso de extracción es más rápido para el tolueno.

En la Tabla 4.3 se muestran los resultados de la extracción con tolueno supercrítico para el plan experimental propuesto.

Tabla 4.3. Resultados experimentales de la extracción a 200 minutos.

Experimento	P[bar]	σ_P [bar]	T [°C]	σ_T [°C]	q [kg/h]	σ_q [kg/h]	τ [min]	R [%]	σ_R [%]	Ol _f [kg/kg]	σ_{Ol_f} [kg/kg]
1	47.2	4.2	330.0	1.4	1.92	0.13	19.3	5.65	0.53	0.274	0.002
2	47.1	1.4	328.8	0.9	4.00	0.10	21.8	7.02	1.03	0.270	0.003
3	47.4	1.7	382.3	2.6	1.97	0.10	21.5	29.96	0.44	0.203	0.001
4	46.7	2.6	379.9	2.8	4.02	0.11	20.1	30.40	0.51	0.202	0.001
5	76.3	2.8	332.0	2.5	2.04	0.08	22.8	5.52	0.20	0.274	0.001
6	74.7	2.3	330.4	2.3	4.03	0.11	18.6	6.18	0.23	0.272	0.001
7	75.7	1.8	381.1	2.0	2.05	0.10	24.0	30.91	0.30	0.200	0.001
8	77.2	1.2	380.7	1.6	4.00	0.07	21.4	32.70	1.27	0.195	0.004
9	61.0	2.3	355.2	1.6	3.03	0.16	22.3	11.26	0.58	0.257	0.002
10	61.1	2.0	355.9	1.7	3.02	0.10	22.8	11.57	0.13	0.257	0.001
11	62.3	2.3	356.3	1.5	3.03	0.10	22.4	11.31	0.56	0.257	0.002
12	35.0	3.2	360.2	4.1	2.95	0.15	23.6	16.76	0.19	0.241	0.001
13	86.3	2.2	357.8	2.3	3.02	0.08	19.4	14.36	0.19	0.248	0.001
14	60.7	2.7	316.3	2.1	3.01	0.11	15.3	2.96	0.73	0.282	0.002
15	62.8	1.2	398.2	1.9	2.97	0.04	19.9	35.69	0.18	0.187	0.001
16*	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
17	59.0	2.3	354.9	1.4	4.68	0.10	13.6	14.16	0.22	0.249	0.001

* El caudal planificado fue demasiado bajo como para poderlo llevar a cabo en la instalación

Las cinéticas del proceso de extracción aparecen en las siguientes figuras en las que se han comparado los valores.

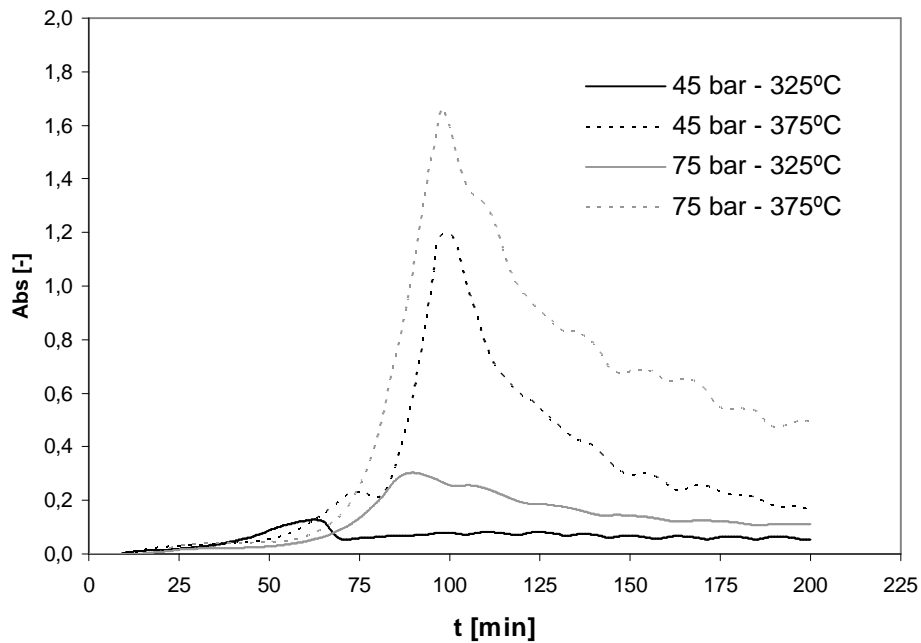


Figura 4.2. Cinética de extracción para un caudal de 2 kg/h.

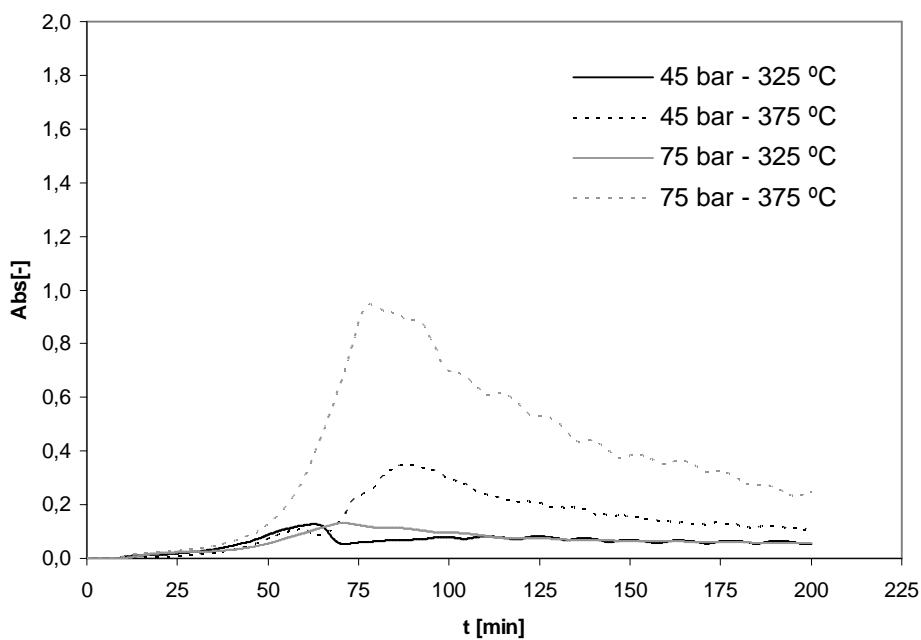


Figura 4.3. Cinética de extracción para un caudal de 4 kg/h.

En las Figuras 4.2 y 4.3 se observa que la absorbancia para las cinéticas que transcurren a alta presión (75 bar) es mayor que la absorbancia de la misma cinética que ocurre a baja presión (45 bar). Sin embargo, este hecho ocurre de forma más intensa para temperaturas altas (375 °C) y no tanto para temperaturas bajas (325°C).

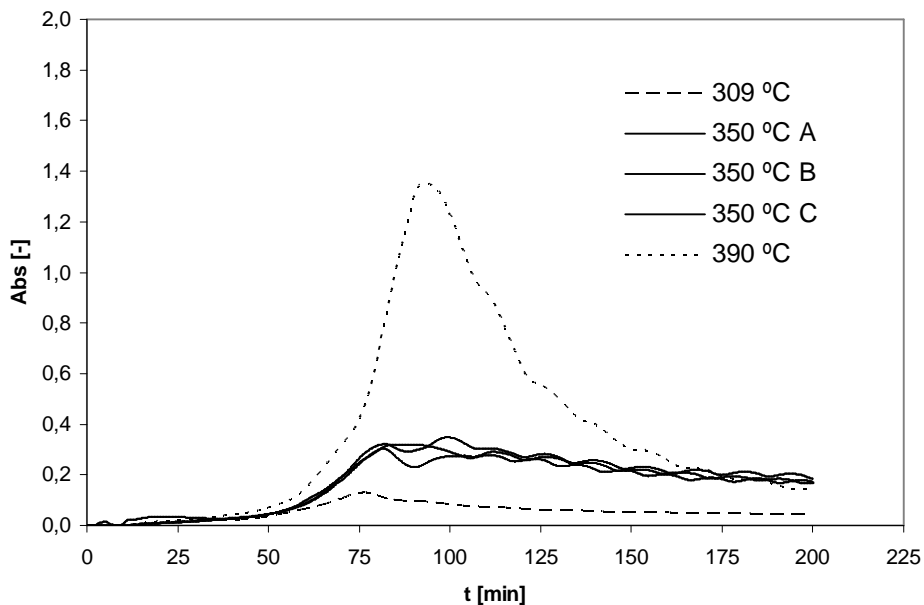


Figura 4.4. Efecto de la temperatura en la cinética de extracción. P = 60 bar y 3 kg/h.

En la Figura 4.4 se muestra el efecto de la temperatura sobre las curvas de absorbancia. Para las mismas condiciones de experimentación la absorbancia aumenta con la temperatura de la extracción.

En la Figura 4.5 se compara el efecto de la presión sobre las curvas de absorbancia. La absorbancia aumenta con el aumento de la presión de extracción. Este hecho puede estar motivado por un cambio en la selectividad del tipo de compuestos que se extraen.

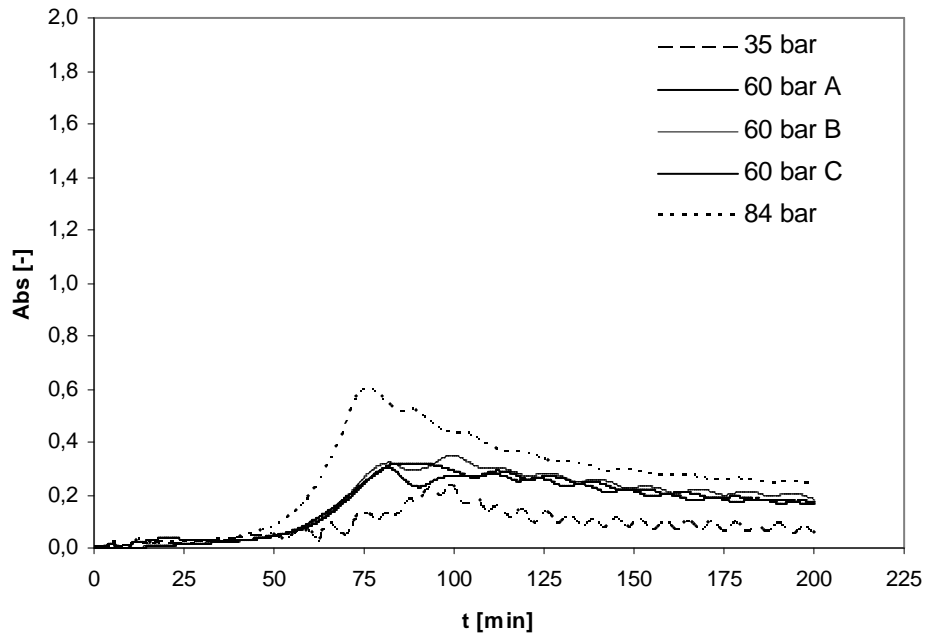


Figura 4.5 Cinética de extracción para una temperatura de 350° C y 3 kg/h.

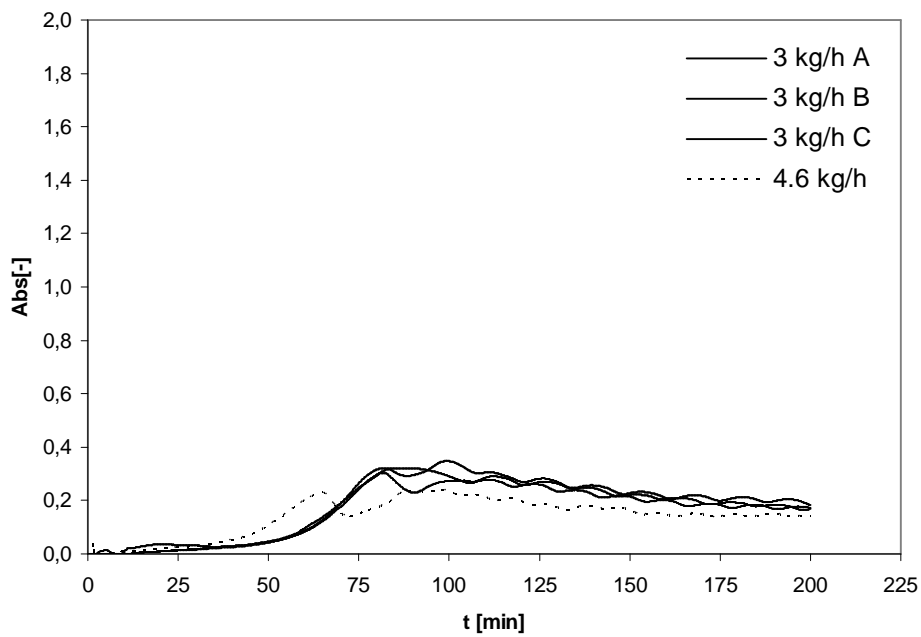


Figura 4.6 Cinética de extracción para una temperatura de 350° C y 3 kg/h.

En la Figura 4.6 se muestra el efecto del incremento del caudal. La absorbancia registrada es inferior, el bitumen extraído se encuentra más diluido como consecuencia de trabajar con un caudal superior.

La relación existente entre la masa extraída y la integral de la curva de absorbancia debería ser una constante si las características de la materia orgánica extraída fueran siempre las mismas. Como se ha observado a través de los resultados experimentales anteriores, existen desviaciones a este comportamiento motivados por la temperatura y la presión.

Para estudiar este fenómeno se ha calculado el parámetro masa extraída/ integral de las curvas de absorbancia. En el capítulo 3 se indicó la relación entre la masa extraída y las curvas de absorbancia de la extracción,

$$m_{\text{extraída}}(t) = \alpha \cdot \int_0^t q(t) \cdot Abs(t) \cdot dt \quad [4-1]$$

en el que el coeficiente de extinción α representaba la proporcionalidad entre la masa extraída y las curvas de absorbancia.

Para determinar que variables influyen en el coeficiente de extinción se ha utilizado un modelo empírico basado en la temperatura y la presión de operación .

En dicho modelo las constantes a_{ij} serán determinadas a partir de los datos experimentales. P, T y q representan, respectivamente, la presión, la temperatura y el caudal de operación.

$$\frac{m_{\text{extraída}}}{\int_0^{200} q(t) \cdot Abs(t) dt} = a_0 + a_1 P + a_2 T + a_3 q + a_{12} PT + a_{13} Pq + a_{23} Tq + a_{11} P^2 + a_{22} T^2 + a_{33} q^2$$

[4-2]

En la Tabla 4.4 se muestran los resultados parciales de la reducción de dimensionalidad para encontrar el modelo que mejor se ajusta a los datos experimentales con el menor número de datos posible. El método utilizado para la reducción de variables se explicó en el Capítulo 3. Los resultados parciales

para cada iteración para los parámetros PRESS y los coeficientes de correlación se indican en las Figuras 4.7 y 4.8.

Tabla 4.4. Resultados parciales para la reducción de la dimensionalidad del modelo correspondiente a la masa extraída/integral de la absorbancia.

Iter.					Coeficientes									
	PRESS	R ²	R ² _{adj}	Q ²	a ₀	a ₁	a ₂	a ₃	a ₁₂	a ₁₃	a ₂₃	a ₁₁	a ₂₂	a ₃₃
1	142,05	0,949	0,873	0,463	a ₀	a ₁	a ₂	a ₃	a ₁₂	a ₁₃	a ₂₃	a ₁₁	a ₂₂	a ₃₃
2	152,70	0,935	0,860	0,423	a ₀	a ₁	a ₂	a ₃	a ₁₂	a ₁₃	a ₂₃	a ₁₁		a ₃₃
3	116,60	0,922	0,850	0,559	a ₀	a ₁	a ₂	a ₃		a ₁₃	a ₂₃	a ₁₁		a ₃₃
4	91,94	0,913	0,856	0,652	a ₀	a ₁	a ₂	a ₃			a ₂₃	a ₁₁		a ₃₃
5	88,03	0,899	0,848	0,667	a ₀	a ₁	a ₂	a ₃				a ₁₁		a ₃₃
6	75,59	0,883	0,840	0,714	a ₀	a ₁	a ₂	a ₃				a ₁₁		
7	74,91	0,863	0,829	0,717	a₀	a₁	a₂					a₁₁		
8	101,74	0,772	0,737	0,615	a ₀	a ₁						a ₁₁		

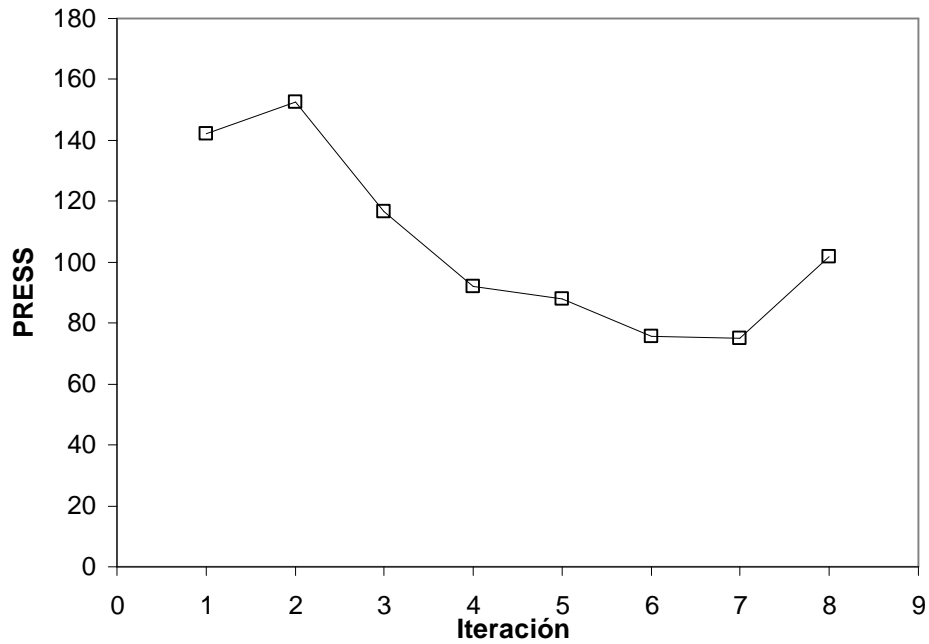


Figura 4.7. Valor de PRESS como una función del número de iteraciones.

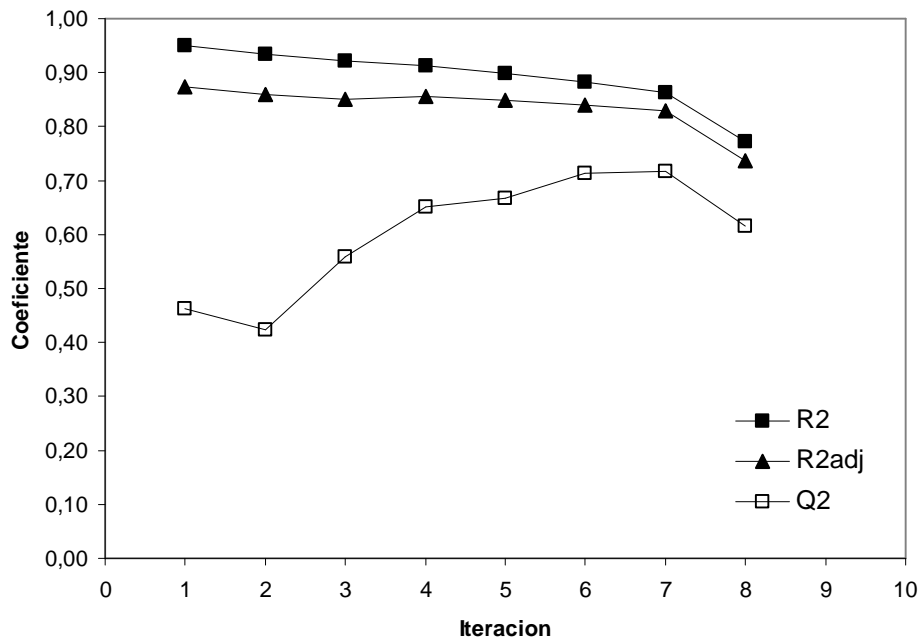


Figura 4.8. Valor de los coeficientes de correlación como una función de la iteración.

El valor de los coeficientes que mejor describen el modelo se indica en la Tabla 4.5. La presión y la temperatura explican la variabilidad encontrada de

forma satisfactoria. En la Figura 4.9 se muestran los valores predichos por el modelo y los resultados experimentales. En la Figura 4.10 se observa que los residuos del modelo se distribuyen normalmente.

El modelo muestra una ligera influencia de la temperatura. Esta variable aumenta la relación existente entre la masa extraída y la integral de la absorbancia. Por otro lado, se observa que la presión es la variable que más afecta a la relación masa extraída – integral de extracción. Los valores experimentales disminuyen hasta alcanzar un valor asintótico a presiones superiores a 70 bar. Este comportamiento indicaría la existencia de una modificación en el tipo de compuestos extraídos al modificarse la presión. Por ello, una comparación directa de la absorbancia de las cinéticas obtenidas para diferentes condiciones de operación no resulta adecuada.

Tabla 4.5. Coeficientes asociados al modelo masa extraída/integral de la absorbancia.

	Coeficiente	Intervalo (95%)
a_0	7,26	1,30
$a_1 (P)$	-3,66	1,04
$a_2 (T)$	1,33	1,02
$a_{11} (P^2)$	1,98	1,05

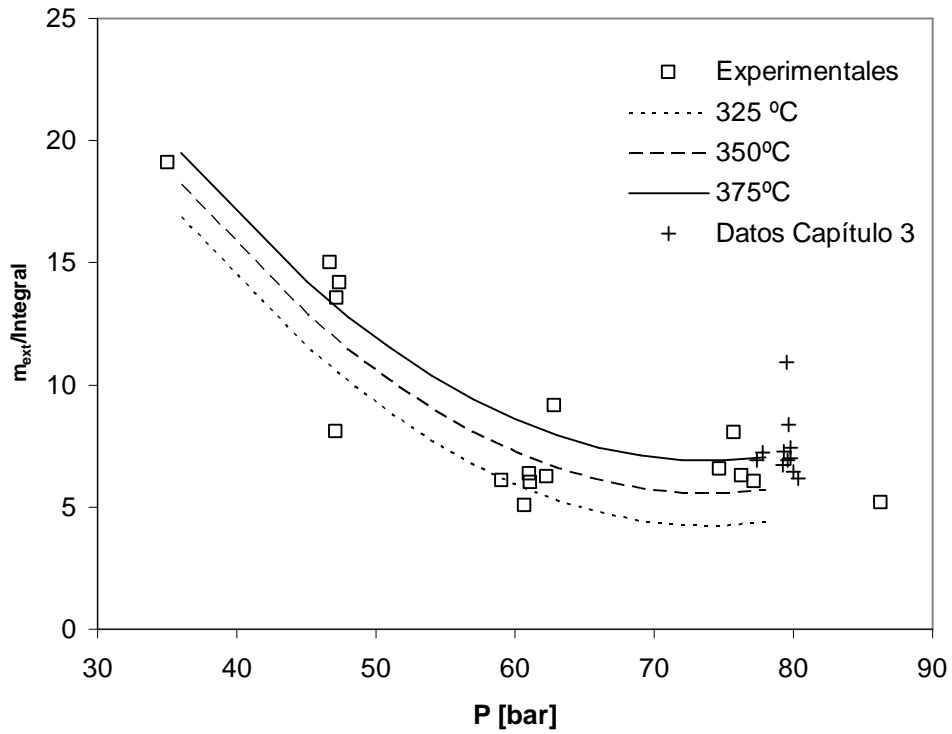


Figura 4.9. Valores experimentales y predichos para la relación entre la masa extraída/ integral de la absorbancia. Masa extraída evaluada en gramos. Integral evaluada en minutos y caudal en kg/h.

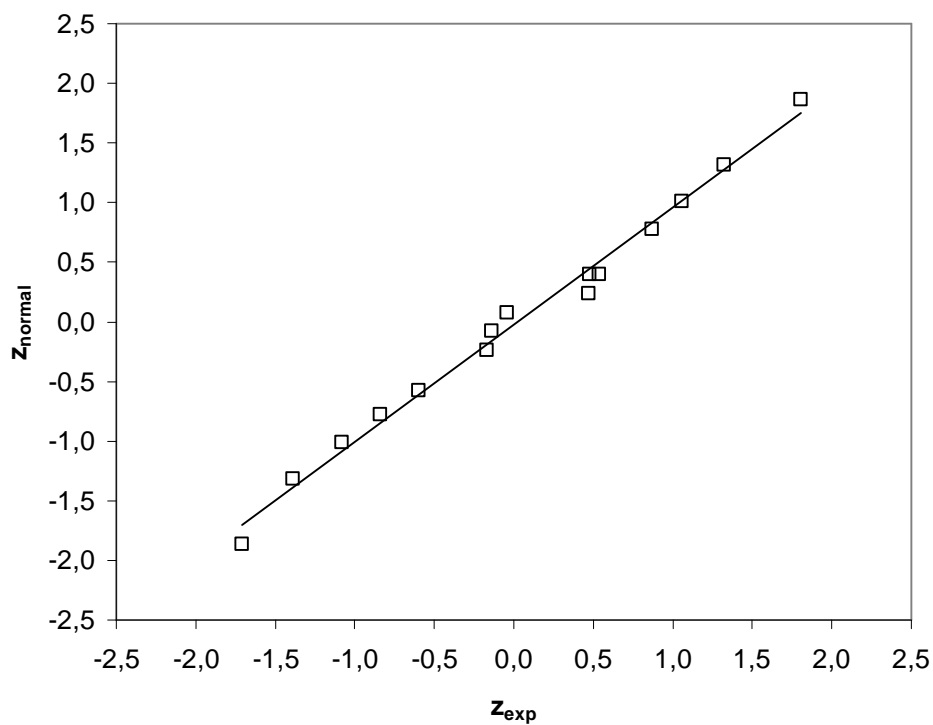


Figura 4.10. Residuos normalizados experimentales y teóricos para el modelo masa extraída/ integral de la absorbancia.

El efecto de la presión y la temperatura no se observan en las Figuras 4.11 y 4.12. Las cuales muestran la dependencia entre la masa de bitumen extraído y la integral de la absorbancia, ecuación [4-1]. Los datos siguen una dependencia lineal la cual concuerda con la dependencia que se obtuvo en el Capítulo 3.

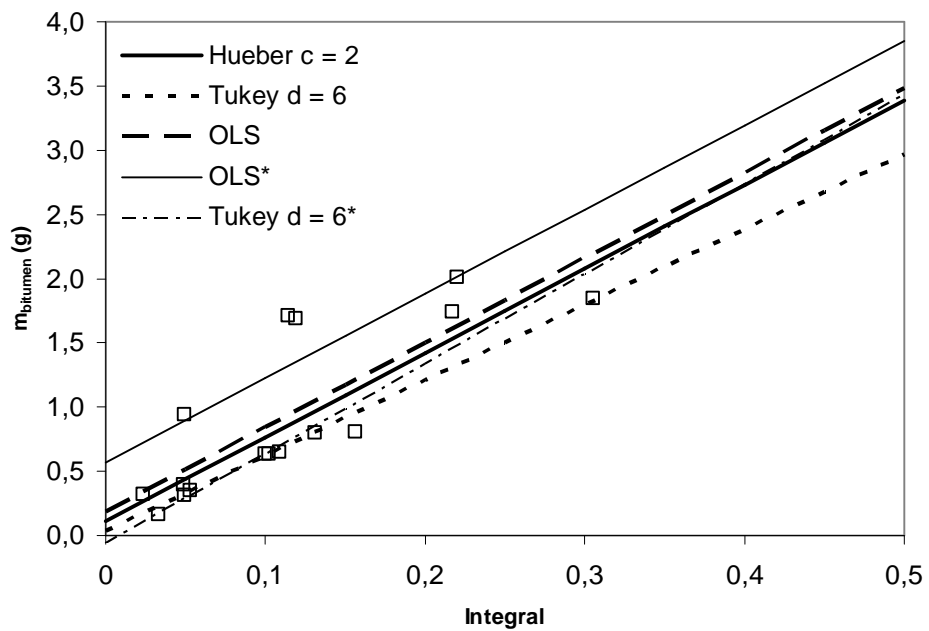


Figura 4.11 Masa de bitumen extraída como una función de la integral de la absorbancia en el tiempo. * Ecuación correspondiente al Capítulo 3 del estudio del efecto del tamaño de partícula. Integral evaluada en minutos y caudal en kg/h.

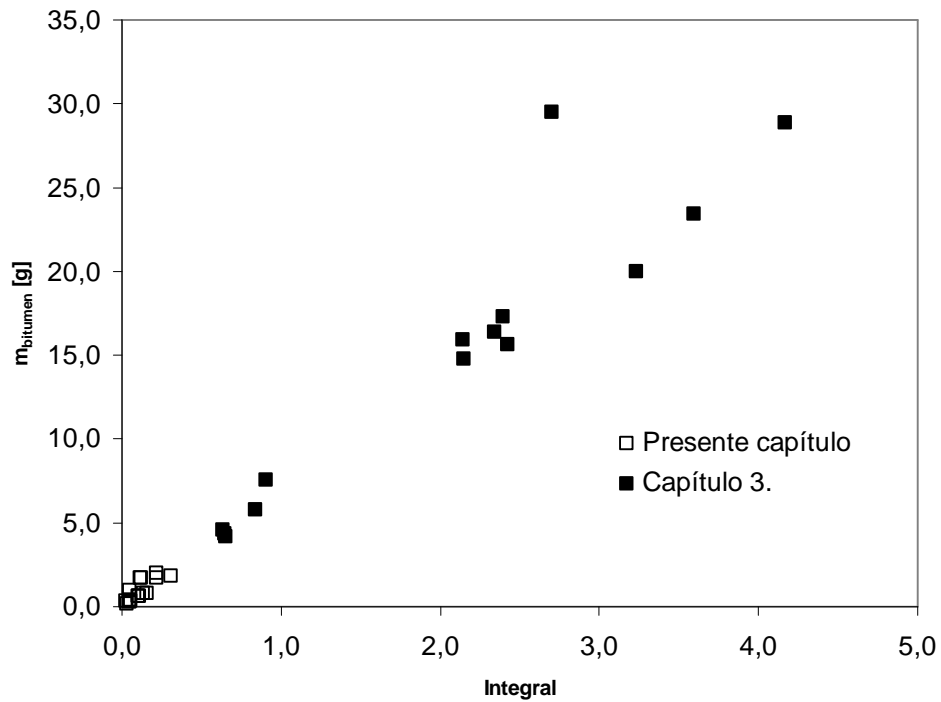


Figura 4.12. Masa de bitumen extraído como una función de la integral de la absorbancia. Integral evaluada en minutos y caudal en kg/h.

Para determinar que variables influyen en los rendimientos experimentales para los datos de extracción de la Tabla 4.3 se va a considerar un modelo empírico de segundo orden como función de la presión, P , temperatura, T , y caudal, q . En dónde los coeficientes b_{ij} se van a determinar a partir de los datos experimentales.

$$R[\%] = b_0 + b_1P + b_2T + b_3q + b_{12}PT + b_{13}Pq + b_{23}Tq + b_{11}P^2 + b_{22}T^2 + b_{33}q^2 \quad [4-3]$$

Los coeficientes del modelo proporcionan un valor del efecto físico que las variables P , T y q así como su interacción tienen sobre el rendimiento de la extracción.

En la Tabla 4.6 y en las Figuras 4.13 y 4.14 se muestran los resultados intermedios para los coeficientes de ajuste en el proceso de reducción de variables. Los detalles sobre el método de cálculo se encuentran descritos en el Capítulo 3.

Tabla 4.6. Resultados parciales para la reducción de la dimensionalidad del modelo de rendimiento.

Iter.	PRESS	R^2	R^2_{adj}	Q^2	Coeficientes									
					b_0	b_1	b_2	b_3	b_{12}	b_{13}	b_{23}	b_{11}	b_{22}	b_{33}
1	442,88	0,976	0,941	0,769	a0	a1	a2	a3	a12	a13	a23	a11	a22	a33
2	328,61	0,976	0,949	0,829	a0	a1	a2	a3	a12		a23	a11	a22	a33
3	282,54	0,976	0,956	0,853	a0	a1	a2	a3	a12			a11	a22	a33
4	236,68	0,976	0,960	0,877	a0	a1	a2		a12			a11	a22	a33
5	228,17	0,975	0,963	0,881	a0		a2		a12			a11	a22	a33
6	209,91	0,974	0,965	0,891	a0		a2					a11	a22	a33
7	259,61	0,964	0,955	0,865	a0		a2						a22	a33
8	249,44	0,951	0,944	0,870	a0		a2						a22	
9	213,98	0,913	0,907	0,889	a0		a2							

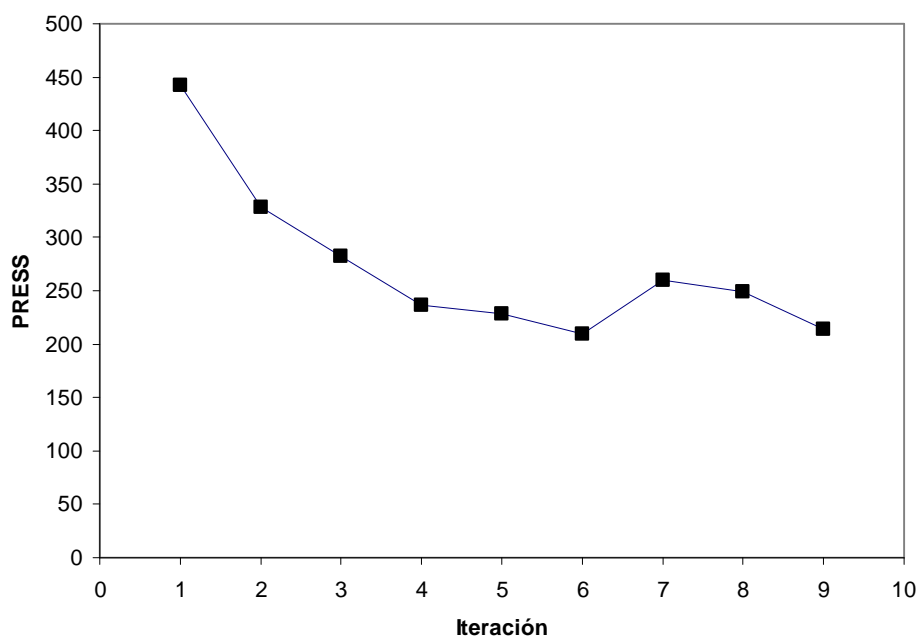


Figura 4.13. Variación del valor de PRESS con la iteración.

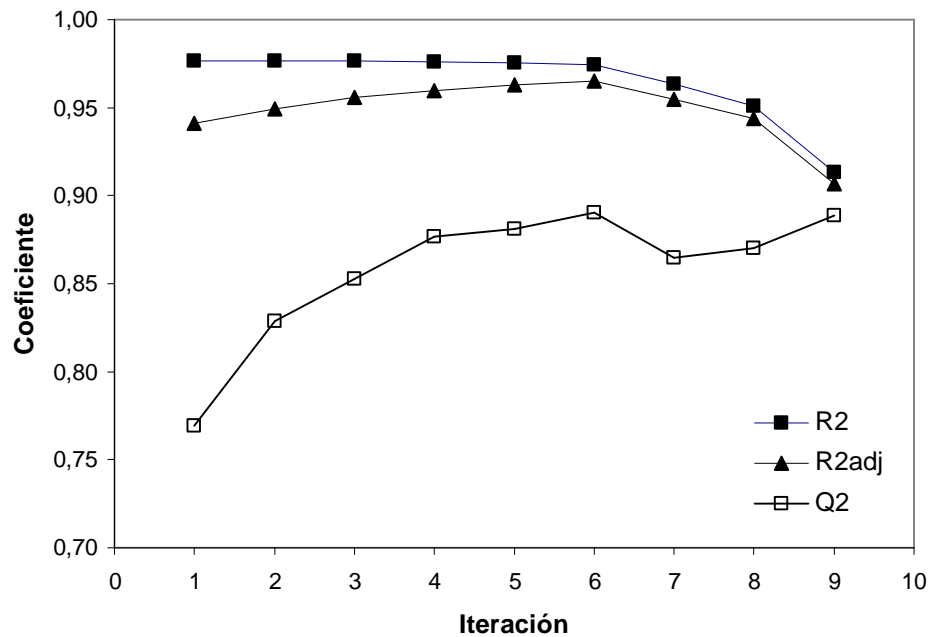


Figura 4.14. Variación del coeficiente R^2 , R^2_{adj} y Q_2 con la iteración.

El análisis de los datos muestra la existencia de dos posibles modelos, iteración 6 e iteración 9, que describen los datos de forma satisfactoria. Los valores de los coeficientes se muestran en la Tabla 4.7. En el Modelo I las tres variables explican el comportamiento de la extracción. Sin embargo, en el Modelo II solamente la temperatura explica el comportamiento del rendimiento de la extracción.

Modelo I

$$R[\%] = (8.91 \pm 2.64) + (9.75 \pm 1.47) \cdot T + (1.32 \pm 1.36) \cdot P^2 + (3.12 \pm 1.46) \cdot T^2 + (1.96 \pm 1.61) \cdot q^2$$

[4-4]

Modelo II

$$R[\%] = (13.81 \pm 1.92) + (11.33 \pm 2.00) \cdot T$$

[4-5]

Tabla 4.7. Intervalo de confianza para el modelo seleccionado.

	Modelo I		Modelo II	
	Coefficiente	Intervalo(95%)	Coefficiente	Intervalo(95%)
b_0	8.91	2.64	13.81	1.92
$b_2 (T)$	9.75	1.47	11.33	2.00
$b_{11} (P^2)$	1.32	1.36		
$b_{22} (T^2)$	3.12	1.46		
$b_{33} (q^2)$	1.96	1.61		

Aunque ambos modelos explican el comportamiento del rendimiento de la extracción de forma satisfactoria, sólo el modelo II permite explicar el mismo comportamiento con un menor número de parámetros.

En la Figura 4.15 se muestra la distribución de los residuos para ambos modelos. Se observa que los residuos se distribuyen normalmente en los dos modelos.

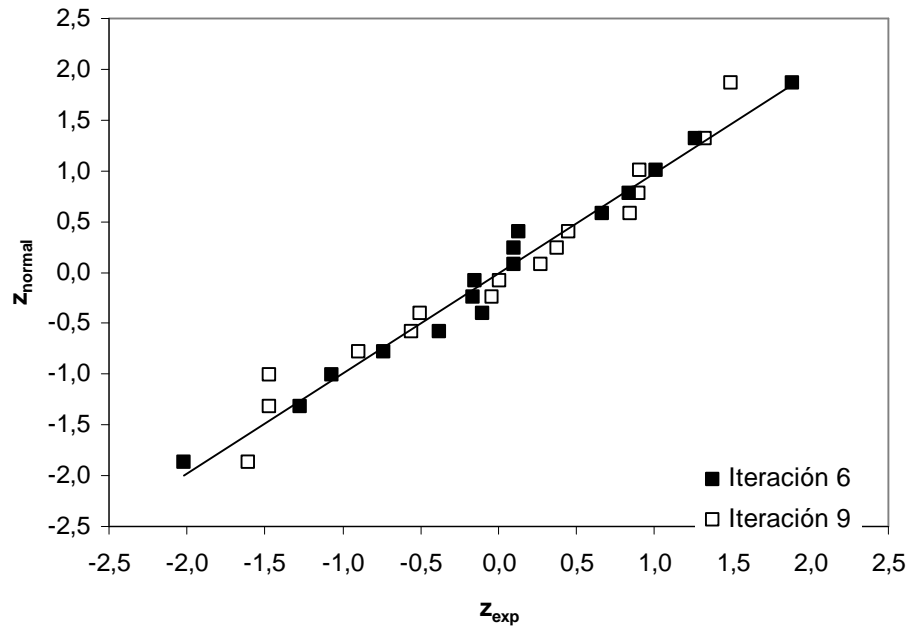


Figura 4.15. Residuos normalizados experimentales y teóricos para el modelo de rendimiento de la extracción.

En las Figuras 4.16 y 4.17 se representan los resultados experimentales junto con los modelos I y II.

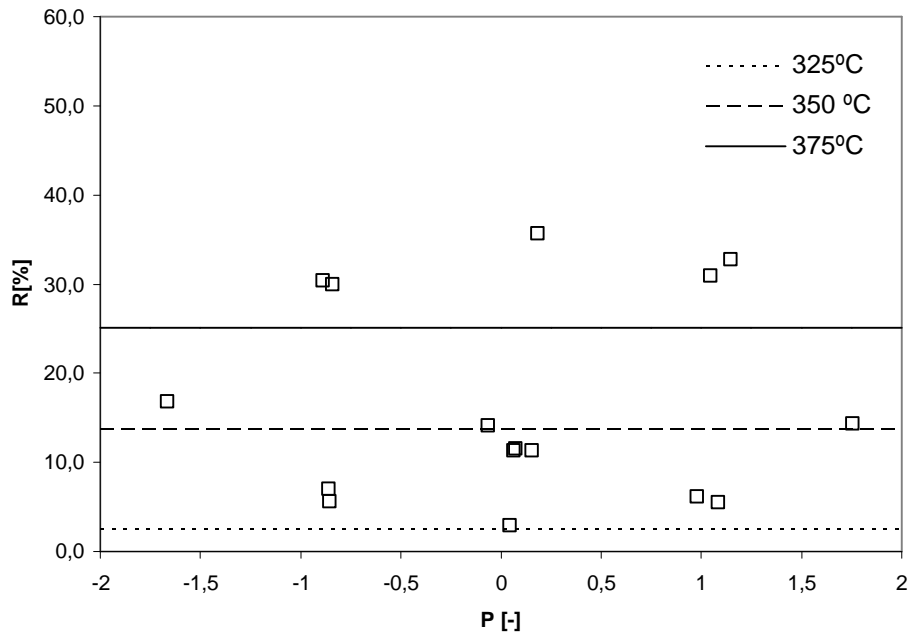


Figura 4.16. Modelo cuadrático (Modelo I) para explicar los datos experimentales.

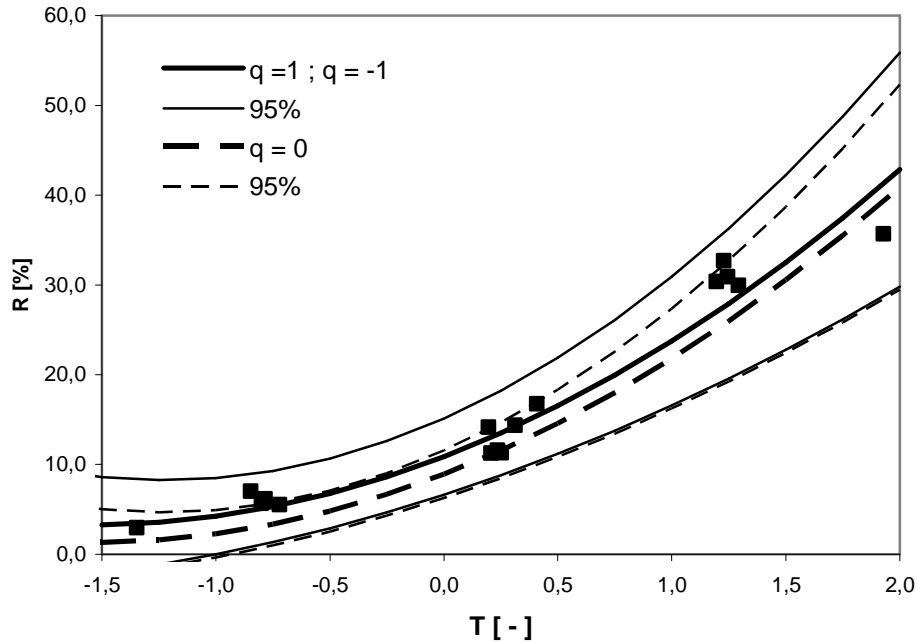


Figura 4.17. Modelo cuadrático (Modelo I) para explicar los datos experimentales.

En la Figura 4.18 se han representado los datos de los rendimientos de la extracción frente a la temperatura de extracción. Se ha señalado la temperatura crítica del disolvente y la temperatura de pirólisis de las pizarras.

A temperaturas próximas a la de la pirólisis existe un incremento notable en el rendimiento del proceso como consecuencia del aumento del número de cadenas rotas con la temperatura.

De los datos experimentales obtenidos se concluye que la temperatura es el factor que controla el rendimiento de la extracción para el intervalo de presiones estudiado (35 bar – 100 bar). Este resultado implicaría que la cinética de descomposición del kerogeno controla el proceso de extracción. El rendimiento de extracción aumenta mucho más rápido para temperaturas próximas a las de pirólisis, lo que se explicaría por un aumento de la desintegración del kerogeno.

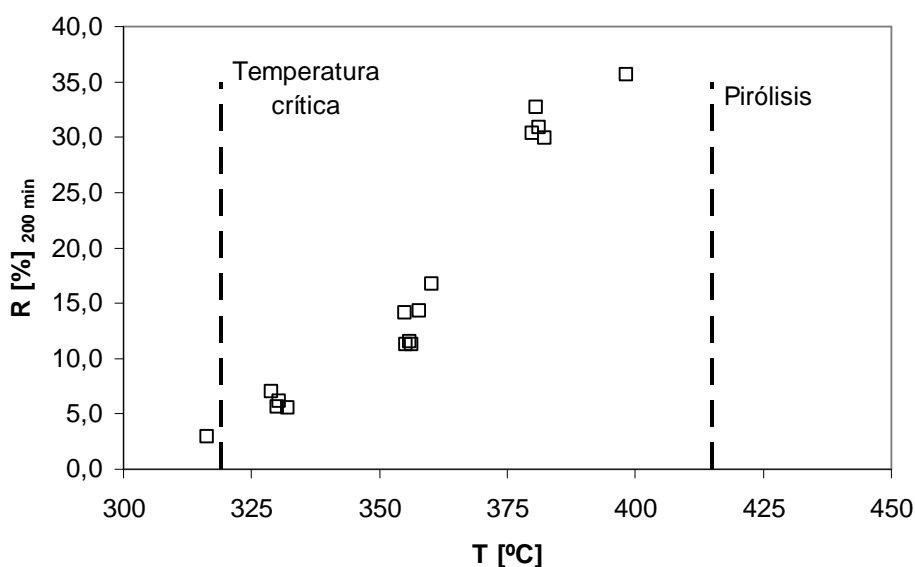


Figura 4.18. Rendimiento de la extracción a 200 minutos como una función de la temperatura de extracción.

4.4 Conclusiones.

Las pizarras bituminosas se han sometido a diferentes condiciones de presión, temperatura y caudal a fin de determinar el efecto de estas variables sobre el rendimiento de la extracción. Un análisis estadístico de los resultados experimentales mostró que la temperatura es la variable que controla el proceso de extracción a temperaturas inferiores a la de comienzo de la pirólisis (415°C). Se observó que el efecto de la temperatura sobre la extracción aumenta al aproximarse a la temperatura de pirólisis del mineral.

La presión y el flujo tuvieron un efecto despreciable sobre el rendimiento de la extracción. Esto indica que en el intervalo de presiones estudiado (P_r 0.85 – 2.10) no se ha observado un efecto significativo de la presión sobre el rendimiento.

Por otro lado, se observa que las distribuciones de absorbancia con relación a la masa extraída del mineral dependen de la presión. Este hecho podría implicar la existencia de un cambio de composición de los productos de extracción con la presión: productos más ligeros a bajas presiones y productos más pesados a altas presiones.

Un método basado en la absorbancia medida de las soluciones como método para seguir la dinámica de las cinéticas tiene que ser considerado con cautela. Como se ha observado, los datos indican que la absorbancia depende de las condiciones de operación y por tanto se va a ver influida por la composición de la materia orgánica extraída.

La solubilidad en el disolvente no es un factor controlante en el intervalo de trabajo.

Futuros trabajos.

Los presentes resultados experimentales deberán extenderse a presiones superiores a 100 bar manteniendo la temperatura por debajo de 415 °C. De este modo se podrá analizar si existe un efecto de la presión sobre los rendimientos de extracción.

La metodología desarrollada se aplicará utilizando compuestos que puedan transmitir hidrógeno a la materia orgánica que constituye el kerogeno. Así por ejemplo, resultaría de gran interés realizar la experimentación llevada a

cabo en el presente capítulo utilizando concentraciones del 1% en peso de piridina. Es de esperar que esta nueva mezcla operando a las mismas condiciones de temperatura y presión mejore el rendimiento de extracción.

4.5 Bibliografía.

- 4-[1] P. T. Willians, N. Ahmad. "Investigation of oil shale pyrolysis processing conditions using thermogravimetric analysis". Applied Energy 66, 113-133, (2002).
- 4-[2] Yuda Yürum, Riri Kramer and Moshe Levy. "Thermochemical reactions in subcritical and supercritical interaction between Mishor Rotem Oil Shale and Toluene". Thermochemica Acta 105 (1986) 51-63.
- 4-[3] F. Yucelen, J.M. Smith, N. Wakao. "Kerogen Decomposition at Subpyrolysis Temperatures". AIChE Journal 32, 607-615, 1985.
- 4-[4] J. Triday ,J.M. Smith. "Dynamic Behaviour of Supercritical Extraction of Kerogen from Oil Shales". AIChE. Journal, 35 (6), 951 (1989).
- 4-[5] G. Bolaños, M. C. Thies. "Supercritical toluene-petroleum pitch mixtures: liquid-liquid equilibria and SAFT modelling". Fluid Phase Equilibria 117 (1996) 273-280.
- 4-[6] D.L Massart et al." Handbook of Chemometrics and Qualimetrics : Part A". Elsevier 1997.

**5. CAMBIOS EN LA ESTRUCTURA
DE LOS POROS DE LAS PIZARRAS
BITUMINOSAS DURANTE LA
EXTRACCIÓN SUPERCRÍTICA.**

Símbolos utilizados.

A	[J/mol]	afinidad para la adsorción del modelo DR
a	[nm ²]	área ocupada por una molécula
C		Constante de la ecuación BET
d _p	[nm]	Diámetro de poro
E ₀	[J/mol]	Energía característica del modelo DR
k		Constante de la ecuación FHH.
k'		Constante en la ecuación ASP.
L	[molec./mol]	Constante de Avogadro = 6.023 · 10 ²³
n	[cm ³ c.n./g]	Cantidad adsorbida.
n _m	[cm ³ c.n./g]	Cantidad adsorbida de monocapa.
P	[bar]	Presión.
P ₀	[bar]	Presión de saturación.
q	[kg/h]	Caudal másico.
R	[J / (mol K)]	Constante de los gases, 8.314
r _k	[nm]	Radio de capilar calculado con la ecuación de Kelvin
r _p	[nm]	Radio de poro.
S _{BET}	[m ² /g]	Superficie específica de la isoterma BET
s		Constante de la ecuación de FHH.
T	[°C]	Temperatura.
t	[nm]	Espesor de capa adsorbida.
V	[cm ³ /g]	Volumen de poros.
V ₀	[cm ³ /g]	Volumen de microporos.

v_l	$[\text{cm}^3/\text{mol}]$	Volumen molar.
σ	$[\text{J/m}]$	Tensión superficial.
β		Factor de escala en la ecuación DR.

5.1 Introducción.

Las características superficiales de un sólido son de gran importancia para poder justificar los fenómenos de transferencia de materia en el mineral. Así, por ejemplo, el tamaño de poro controla el mecanismo de difusión en el interior del mineral.

Los cuerpos sólidos pueden tener una superficie compleja conteniendo poros de diferentes formas, cuyo tamaño puede variar desde unos pocos nanómetros hasta varios micrómetros.

La presencia de poros cerrados en el mineral impacta en la densidad, resistencia mecánica y procesos de transmisión de calor, pero no son de importancia para los procesos de adsorción en el sólido. Los poros abiertos pueden dividirse en aquellos abiertos en uno o en dos extremos. Atendiendo a sus formas, los poros pueden ser divididos en cilíndricos, cónicos y con forma de botella.

Los principales parámetros que describen la superficie del sólido son la superficie específica, el volumen total de poros, el radio medio de poro (o su diámetro) y la distribución del volumen de poro en relación al radio (o su diámetro).

Las técnicas más utilizadas para caracterizar la superficie de los sólidos son la adsorción de nitrógeno y la porosimetría de mercurio.

La clasificación propuesta por la Internacional Union of Pure & Applied Chemistry (IUPAC) [1] distingue: *microporos* los cuales están llenos de materia adsorbida durante el proceso de adsorción, *mesoporos* sobre la superficie de los cuales tiene lugar la adsorción en monocapa y en multicapa y en donde es posible la condensación capilar y finalmente, *macroporos* donde la sustancia adsorbida se transporta desde la superficie hacia los poros de más pequeño diámetro. En la Tabla 5.1 se muestra el intervalo de tamaño de poro en relación con la técnica utilizada para su determinación.

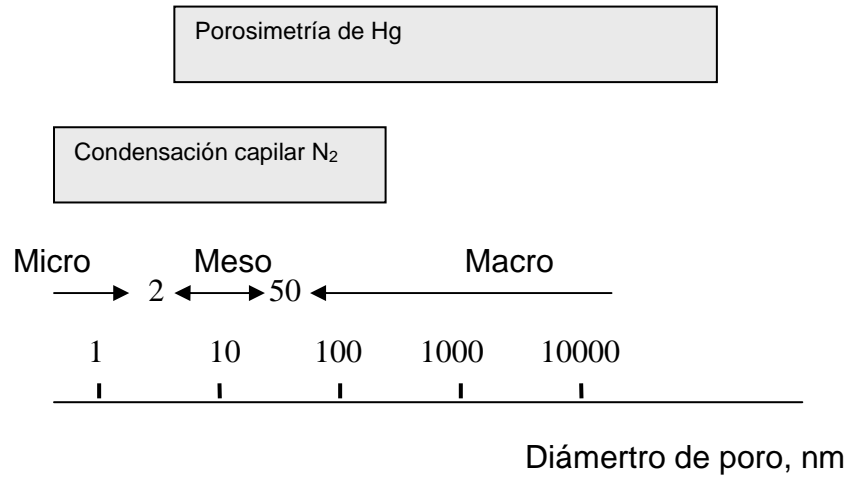


Figura 5.1. Técnicas de medida de tamaño y forma de poro.

La distribución del volumen de poros en función del radio de poro muestra como el conjunto de poros contribuye a la porosidad total del sistema. La porosidad se define como la relación de volumen de poro a volumen de granulo la cual se puede obtener midiendo la densidad verdadera y la densidad aparente.

En relación con los procesos que tiene lugar en los límites de fase: sólido-gas, sólido-líquido la superficie específica se entiende como la superficie accesible al gas o a las moléculas de líquido y que comprende tanto la superficie externa del sólido como la superficie interna producida por la porosidad. Es definida como la superficie real del adsorbente por unidad de masa. La superficie específica y el radio medio de poro son inversamente proporcionales y por tanto una gran superficie específica indica la existencia de pequeños poros, mientras que pequeños valores indican la existencia de macroporos o sólidos no porosos.

En la Tabla 5.1 se muestra a modo comparativo la superficie específica de diferentes materiales.

Tabla 5.1. Superficie específica y diámetro de poro de diferentes materiales [2].

Material	Diámetro medio [nm]	S _{BET} [m ² /g]
<u>Soportes de catalizador</u>		
Silica gel	10	200
	6	400
	4	800
γ-Al ₂ O ₃	10	150
	5	500
Zeolita	0.6-2	400 - 800
Carbón activo	2	700 - 1200
TiO ₂	400 - 800	2 - 50
<u>Catalizadores</u>		
Síntesis de NH ₃ (Fe/ Al ₂ O ₃ / K ₂ O)	100	10
Síntesis de MeOH (Cu/ZnO/ Al ₂ O ₃)	20	80
Almidón	5 - 8	0.5 -1.5

La estructura de las pizarras bituminosas no ha sido ampliamente estudiada y se ha hecho utilizando el proceso de adsorción desde una fase gaseosa [3-5]. Al momento de la redacción del presente trabajo no se han encontrado referencias sobre la evolución de la estructura de las pizarras bituminosas durante la extracción supercrítica. Por este motivo, se ha estudiado el efecto que la extracción supercrítica en condiciones de subpirólisis

tiene sobre las características superficiales de las pizarras bituminosas. Las isotermas de adsorción proporcionan un medio adecuado para poder caracterizar el mineral. En combinación con estas técnicas, la microscopía electrónica de barrido proporciona (MEB) proporciona una imagen directa del cambio que genera la superficie del mineral.

5.2. Materiales y métodos.

Se han utilizado pizarras bituminosas correspondientes a los experimentos de los Capítulos 3 y 4. En las Tablas 5.2 y 5.3 se indican las características de las pizarras seleccionadas.

Tabla 5.2. Partículas sometidas a diferente tratamiento térmico.

Prueba	Tratamiento de las partículas.					Análisis	
	P [bar]	T [°C]	q [kg/h]	d _{particula} [mm]	t [min]	Isoterma	MEB
1	-	-	-	1.71	-	Si	Si
2	1	110	Soxhlet	1.71	6600	No	Si
3	61±2	356±2	3.0±0.1	1.71	200	Si	Si
4	63±1	398±2	3.0±0.1	1.71	200	Si	Si

Tabla 5.3. Partículas con diferente contenido de materia orgánica inicial.

Prueba	Tratamiento de las partículas.					Análisis	
	P [bar]	T [°C]	q [kg/h]	d _p [mm]	t [min]	Isoterma	MEB
5	79±1	378±1	5.6±0.1	1.71	575	No	Si
6	-	-	-	5.65	-	No	Si
7	79±1	375±1	5.6±0.1	5.65	581	No	Si
8	-	-	-	11.15	-	No	Si
9	79±1	377±1	5.6±0.1	11.15	584	No	Si

Isotermas de adsorción.

La medida de la superficie específica, el volumen de mesoporos y el radio medio fueron llevados a cabo utilizando un equipo Micromeritics Gemini, para lo cual se empleó el método de adsorción de nitrógeno. Las medidas consistieron en determinar las isotermas de adsorción a la temperatura del nitrógeno líquido y calcular la capacidad de la monocapa basada en la isoterma de adsorción de BET [6].

De acuerdo con la clasificación de la IUPAC [1] existen seis tipos de isotermas de adsorción. En la Figura 5.2 se indican estas isotermas.

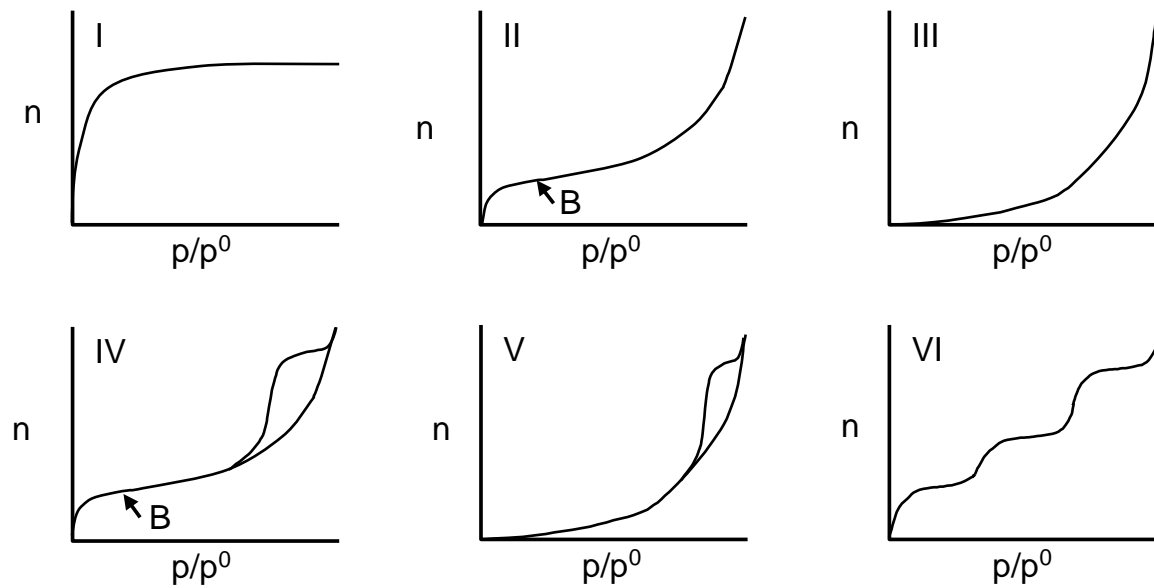


Figura 5.2. Tipos de isothermas de fisorción.

Se han publicado un gran número de isothermas de adsorción tales como la de Langmuir, BET, la isoterma t, el método Dubinin-Radushkevich y el método Dubinin Astakhov. Sin embargo, la mayoría de ellos carecen de significado físico debido al hecho de que los mecanismos de interacción entre el adsorbente y el adsorbato todavía no se han identificado [6,7]. La ecuación BET es ampliamente aplicada en las pruebas de adsorción para determinar la superficie específica. Sin embargo, el modelo físico que soporta la isoterma BET no es perfecto y no debería aplicarse al estudio de sólidos microporosos. La isoterma BET esta de acuerdo con la sección lineal que presenta la isoterma del tipo II [6-8] en el intervalo de presión relativa entre 0.05 y 0.30.

La ecuación BET se expresa habitualmente de forma lineal

$$\frac{P/P^o}{n \cdot \left(1 - P/P^o\right)} = \frac{1}{n_m \cdot C} + \frac{C-1}{n_m \cdot C} \cdot \left(P/P^o\right) \quad [5-1]$$

en donde P/P_0 es la presión relativa, n es la cantidad adsorbida, n_m es la capacidad de monocapa y C es una constante empírica relacionada con el calor molar de adsorción [6,7].

Para determinar la capacidad de monocapa se tomaron los datos correspondientes al intervalo de presiones relativas (P/P_0) entre 0.05 y 0.30 para obtener los parámetros de la isoterma BET.

El cálculo de la superficie específica (S_{BET}) se realiza a partir de la capacidad de monocapa,

$$S_{BET} = n_m \cdot L \cdot a \quad [5-2]$$

en donde L es el número de Avogadro y a es el área media ocupada por cada molécula adsorbida en la monocapa. Por lo general se asume que a (N_2) = 0.162 nm^2 [7].

Los cálculos fueron realizados con el programa de adquisición y tratamiento de datos que acompaña al equipo Gemini.

El incremento en el volumen de adsorbato adsorbido por encima de presiones relativas P/P_0 en isothermas del tipo IV es causado por la condensación capilar por debajo de la presión esperada del adsorbato. La condensación capilar es un proceso secundario que requiere la formación previa de una capa adsorbida en las paredes del poro. Este proceso ocurre por lo general a presiones relativas entre 0.3 – 0.95. El proceso de condensación multicapa es descrito por la ecuación de Kelvin, que relaciona la curvatura del menisco presente en el poro con el valor de la presión relativa P/P_0 asociado a la condensación.

$$r_k = \frac{-2\sigma v_l}{RT \cdot \ln\left(\frac{P}{P_0}\right)} \quad [5-3]$$

donde r_K es el radio de Kelvin, v_l es el volumen molar del condensado y σ es la tensión superficial del condensado.

El radio de Kelvin, esto es, el radio del adsorbato condensado, se obtiene por medio de este método. El radio de poro para poros cilíndricos está dado por el radio de Kelvin y el espesor de la multicapa adsorbida, t , ver Figura 5.3.

$$r_p = r_K + t \quad [5-4]$$

$$d_p = 2 \cdot (r_K + t) \quad [5-5]$$

en donde r_p es el radio del poro y d_p es el diámetro de partícula y t el espesor estadístico de la capa adsorbida. Los valores de t se pueden derivar de la isoterma y se obtienen a partir de la siguiente expresión

$$t[nm] = \frac{n}{n_m} \cdot 0.352 \quad [5-6]$$

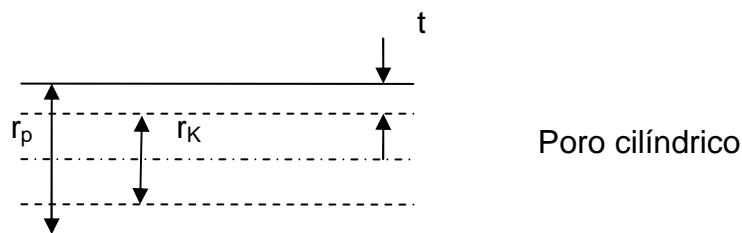


Figura 5.3. Poro cilíndrico.

El cálculo de la distribución de tamaño de mesoporo se obtuvo utilizando el método iterativo de Barrett, Joyner and Hallenda (BJH) [7] para la desorción, el cual incluye el software del equipo Gemini. Debe tenerse presente que la

ecución de Kelvin, base del método BJH es adecuada únicamente para poros > 2 nm.

La determinación de existencia de microporosidad no es trivial. Existen dos mecanismos de llenado de microporos (diámetro < 2 nm) [7,9]. Existe un llenado primario de microporos a presiones relativas muy bajas ($P/P_0 < 0.01$) que comprendería poros del tamaño de las moléculas de gas utilizadas, ultramicroporos. En este caso, las fuerzas de adsorción (adsorbente-adsorbato) a través de los poros producen el llenado de estos pequeños poros. Este tipo de microporos produce una fuerte distorsión de las isothermas de adsorción por debajo de la capacidad de monocapa. Existe una segunda etapa de llenado, la cual se corresponde con el llenado de supermicroporos. Estos son suficientemente grandes como para permitir la formación de monocapas en el interior. Es difícil especificar el límite entre ambos tipos de microporos.

Existen diferentes técnicas para identificar la presencia de microporos, una de ellas es la gráfica t (t -Plot) [9]. Este método se basa en comparar la isoterma de adsorción de una muestra porosa y una no porosa de la misma composición química y características de superficie. La gráfica t se considera como la representación del volumen adsorbido frente al valor de t . Si la referencia y la isoterma real son idénticas, como ocurre en sólidos homogéneos, resultaría una línea recta que pasa por el origen o próxima al origen. Desviaciones horizontales con respecto a la línea recta indicarían la presencia de microporos, mientras que desviaciones verticales indicarían la presencia de mesoporos. En este capítulo utilizaremos este método para indicar la existencia de microporos.

5.3. Resultados y discusión.

En la Figura 5.4 se indican las isothermas de adsorción y desorción con nitrógeno para las pizarras bituminosas. De acuerdo con la clasificación de la IUPAC [1] las isothermas corresponden al Tipo IV. Los rasgos característicos de esta isoterma son la existencia de un ciclo de histéresis que está asociado a la condensación capilar y que el límite de cantidad adsorbida se sitúa en un intervalo de presión relativa alto. La parte inicial de la isoterma Tipo IV se

atribuye a la adsorción en monocapa-multicapa, ya que sigue el mismo camino que la parte correspondiente de una isoterma Tipo II. En la Figura 5.4 se observa la existencia de una zona de rápido descenso de la isoterma de desorción. Este punto es conocido como el punto de cierre del ciclo de histéresis y para las isotermas de N_2 ocurre a $P/P_0 > 0.42$ [6].

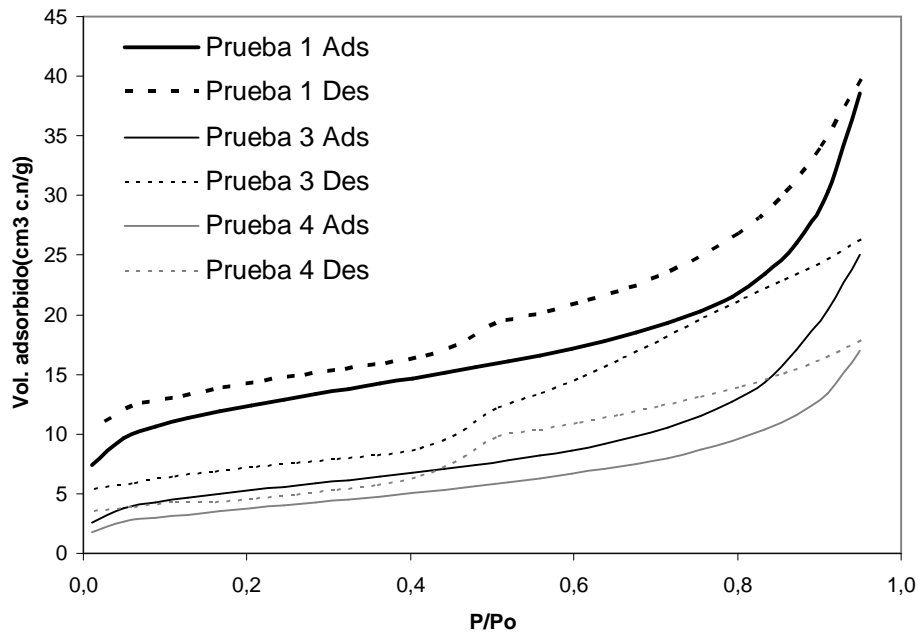


Figura 5.4. Isotermas de adsorción (Ads) y desorción (Des) para las pizarras bituminosas.

En las isotermas de la Figura 5.4 se observa la existencia de histéresis a baja presión que se extiende hasta las más bajas presiones alcanzables. Este fenómeno se podría asociar con la retención irreversible de moléculas en poros (o entradas de poros) de aproximadamente la misma anchura de la molécula de N_2 .

La histéresis existente en la zona de multicapa de las isotermas de fisorción se asocia con una condensación capilar en estructuras mesoporosas. Estos ciclos de histéresis pueden presentar diferentes formas. Según la clasificación propuesta por la IUPAC [1], Figura 5.5, las pizarras bituminosas pertenecerían al Tipo H3. Las formas de los ciclos de histéresis se identifican con estructuras específicas de poro, Figura 5.6,. Aunque la

histéresis puede depender de la distribución de tamaño de poro [1]. El ciclo Tipo H3, el cual no presenta una adsorción límite a P/P_0 alta, se encuentra en agregados de partículas en forma de placas, que dan lugar a poros en forma de rendijas.

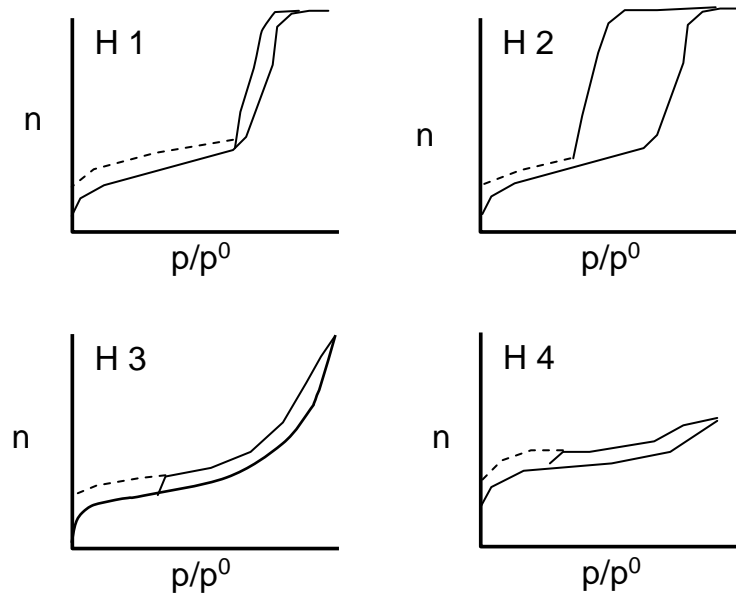


Figura 5.5. Tipos de ciclos de histéresis [1].

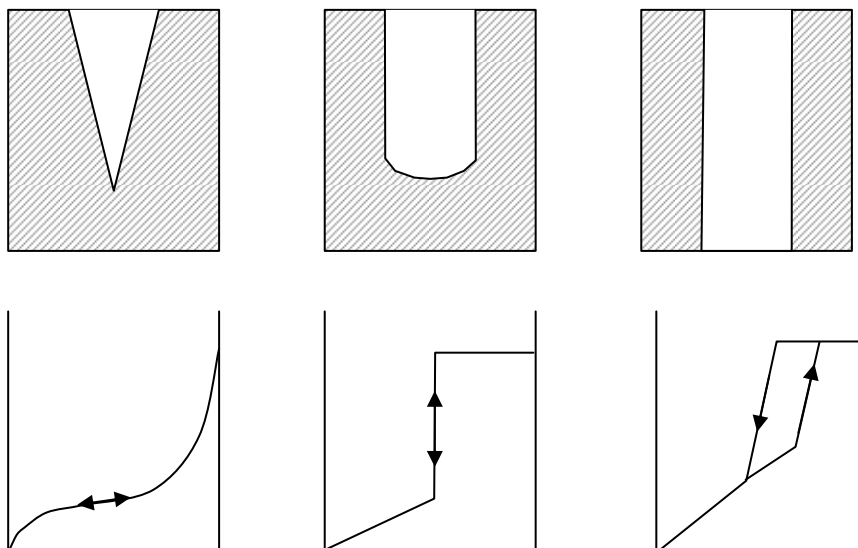


Figura 5.6. Relación entre la forma de las isothermas de adsorción y desorción y la estructura capilar del adsorbente.

De acuerdo con la clasificación sugerida por la IUPAC la adsorción que ocurre en microporos (< 2 nm) produce isothermas Tipo I, mientras que la adsorción que ocurre en sólidos con mesoporos (de 2 a 50 nm) y macroporos (> 50 nm) produce isothermas Tipo IV.

En la Figura 5.4 se observa una fuerte fisisorción a valores bajos de P/P_0 esto podría ser debido a la existencia de un cierto volumen de microporos. Para analizar este comportamiento se ha hecho uso de las gráficas t. El valor de t se ha calculado a partir de la ecuación de de Boer [6], la cual relaciona la presión relativa del nitrógeno con el espesor t de la capa adsorbida sobre la superficie de los poros y es dada por la siguiente expresión

$$t = \left[\frac{13.99}{\text{Log}\left(\frac{P_0}{P}\right) + 0.034} \right]^{0.5} \quad [5-7]$$

En la Figura 5.7 se muestra la relación existente entre el volumen adsorbido y el valor de t de referencia.

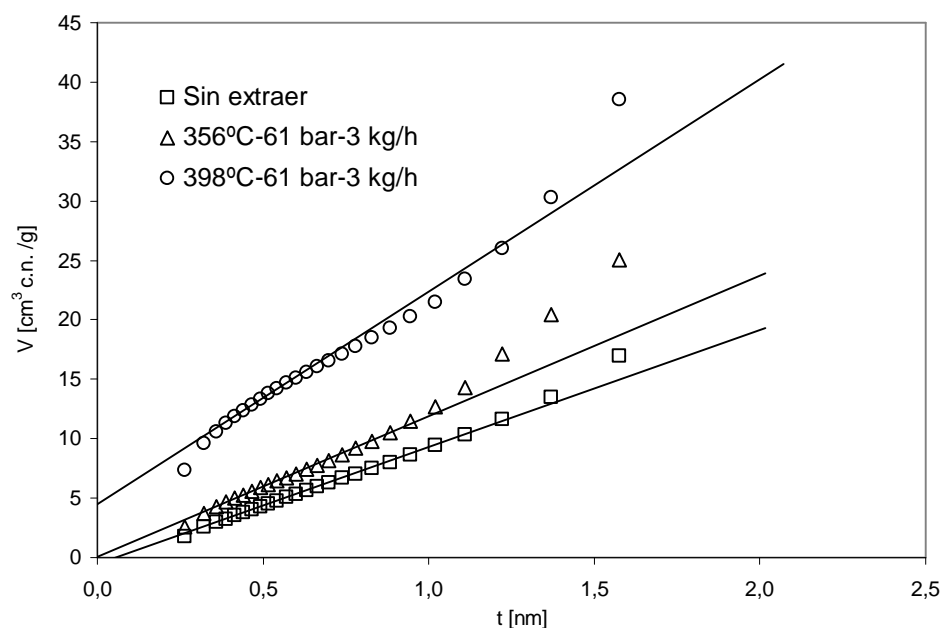


Figura 5.7. Gráfica t para los tres grupos de partículas.

Las líneas rectas de la Figura 5.7 se han trazado a través del intervalo de 0,35 – 0,5 nm. La extrapolación de las rectas hasta el eje de abscisas proporciona una idea cuantitativa de la cantidad de microporos. En el caso de las partículas sin extraer y de las partículas sometidas a 356 °C se observan valores muy próximos al origen de ordenadas. Sin embargo, para la extracción a 398 °C se observa un incremento sensible de la cantidad de microporos. Se observan desviaciones verticales con respecto a la línea recta que están asociadas con la presencia de mesoporos en la estructura. Sin embargo en las partículas a 398°C se observa primero una desviación horizontal y luego vertical, lo cual indica la existencia conjunta de microporos y mesoporos en la estructura del material [9]. En el caso de la isoterma correspondiente a 398°C no existe una zona lineal al comienzo de la adsorción, debido a la adsorción en ultramicroporos a muy baja presión relativa de N_2 .

La aparición de microporos durante el proceso de extracción puede estar asociada a la formación de coque en la pizarra y a la microestructura que se genera en la estructura del mineral después de la extracción.

Un método para determinar la microporosidad de un sólido es la ecuación de Dubinin-Radushkevich (DR) [7]. La ecuación para la curva característica es

$$V = V_0 \cdot \exp\left[\left(-\frac{A}{\beta E_0}\right)^2\right] \quad [5-8]$$

en donde V_0 representa el volumen de microporos, E_0 es la energía característica para el sistema característico, β es un factor de escala y A se puede considerar como la afinidad para la adsorción.

$$A = -RT \ln\left(\frac{P}{P^0}\right) \quad [5-9]$$

La ecuación [5-8] se convierte en lineal tomando logaritmos y resulta en la siguiente expresión

$$\ln V = \ln V_0 - \left(\frac{RT}{\beta E_0}\right)^2 \cdot \ln^2\left(\frac{P}{P_0}\right) \quad [5-10]$$

Por lo general, los valores para la pendiente de la ecuación anterior que se obtienen para carbones con ultramicroporos tienen un valor pequeño y son lineales para un amplio intervalo. Si el sólido presenta supermicroporos el intervalo lineal de la ecuación DR es más corto y se limita sólo a la parte inicial de la isoterma [7].

Los valores de la ecuación DR se muestran en la Figura 5.8. La desviación con respecto de la linealidad en las proximidades del eje de

coordenadas es debida a la existencia de superficies que no contienen microporos.

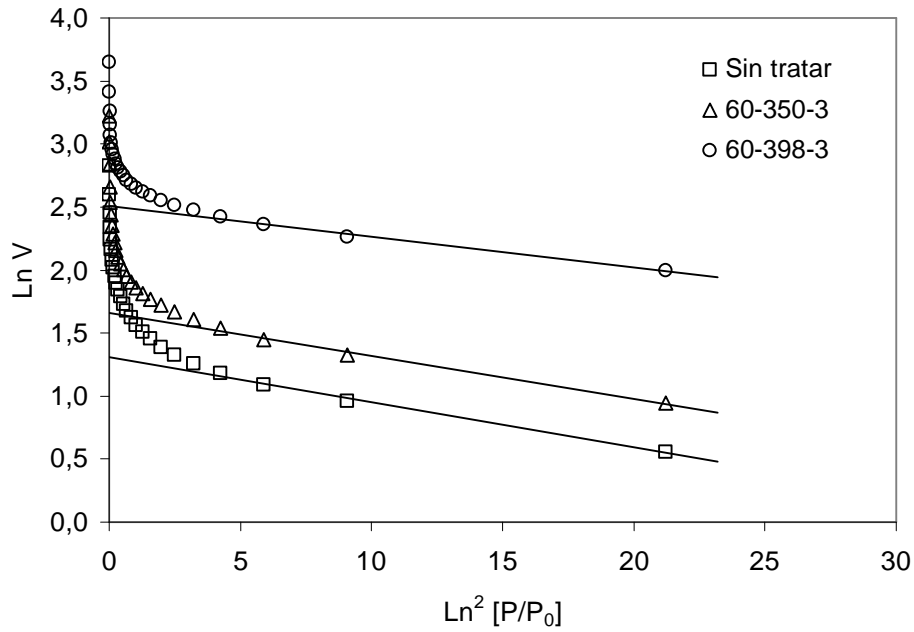


Figura 5.8. Ecuación de DR para la adsorción con N_2 de las diferentes pizarras bituminosas.

El volumen de microporos V_0 y βE_0 se indican en la Tabla 5.4.

Tabla 5.4. Valores para el ajuste de la ecuación DR.

Prueba	V_0 [cm^3/g]	$10^3 \beta E_0$ [J/mol]
Sin tratar	0.006	2.95
356°C- 61 bar- 3 kg/h	0.008	2.88
398°C – 61 bar- 3kg/h	0.019	2.43

Resulta interesante poder representar los datos utilizando una ecuación para la isoterma, en este sentido la más exitosa en la región de multicapa es la de Frenkel-Halsey-Hill (FHH) [7] que puede expresarse como

$$\text{Ln}\left(\frac{P_0}{P}\right) = \frac{k}{\left(\frac{n}{n_m}\right)^s} \quad [5-11]$$

donde k y s son constantes para un sistema en particular.

En la Figura 5.9 se muestra la ecuación [5-11] linealizada y en la Tabla 5.4 los parámetros del modelo. El ajuste del modelo FHH resulta satisfactorio para todo el intervalo de multicapa de los experimentos correspondientes al mineral sin tratar y con tratamiento a 356°C. Los datos correspondientes al tratamiento a 398°C generan un comportamiento diferente y no se ajustan al modelo FHH.

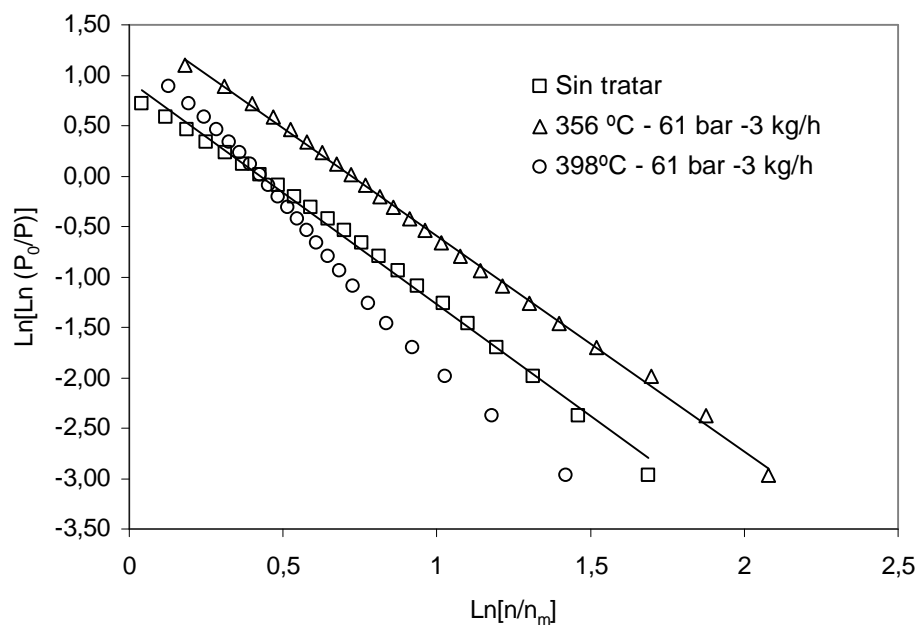


Figura 5.9. Datos experimentales y ajuste al modelo FHH.

Tabla 5.5. Resultados para el ajuste del model FHH.

Pizarras	k	s	R2
Sin tratar	1.54	2.13	0.998
356°C-61 bar- 3 kg/h	0.94	2.21	0.995
398°C- 61 bar- 3kg/h	-	-	-

Fuller y Condon [7] utilizaron un tratamiento de la mecánica cuántica para desarrollar un modelo ideal de monocapa-multicapa denominado ASP (Autoshielding Potencial Isotherm), el cual sigue la siguiente expresión

$$\ln\left(\frac{P^0}{P}\right) = k' \exp\left(-\frac{n}{n_m}\right) \quad [5-12]$$

en donde k' esta asociado con la energía de interacción gas-sólido. Los datos experimentales se muestran en la Figura 5.10 y los resultados del ajuste en la Tabla 5.6. Los valores presentan buen ajuste para valores pequeños de recubrimiento superficial. Sin embargo, el modelo pierde la linealidad para altos valores de recubrimiento.

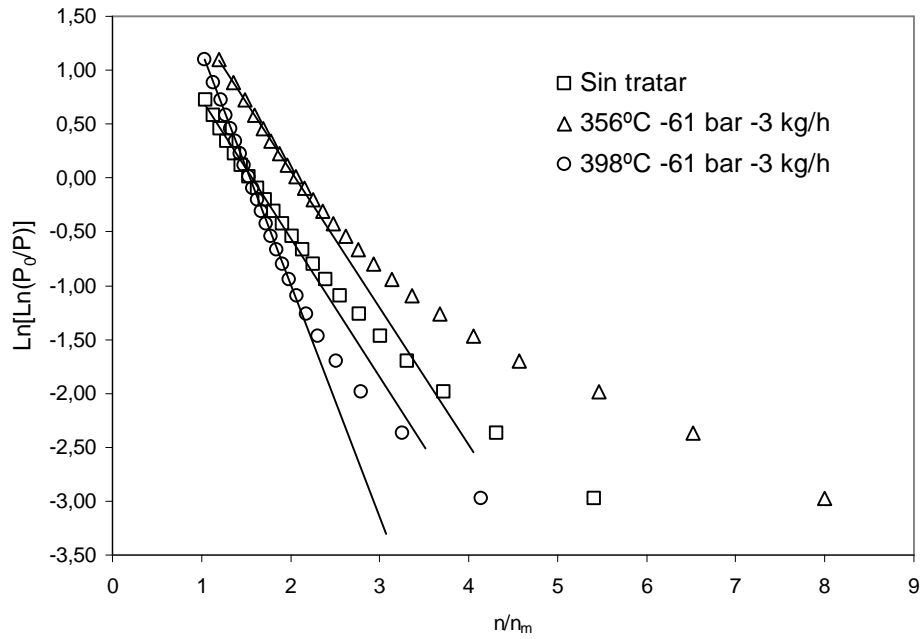


Figura 5.10. Datos experimentales y ajuste a la isoterma ASP.

Tabla 5.6. Parámetros para el modelo ASP.

Pizarras	k'	* n/n_m	R2
Sin tratar	1.29	1-2	0.998
356°C-61 bar- 3 kg/h	1.27	1-2	0.999
398°C – 61 bar- 3kg/h	2.16	1-2	0.999

* Intervalo de valores de n/n_m para los que se ha calculado.

En la Tabla 5.7 se indican los principales parámetros asociados al análisis de adsorción de las partículas.

Tabla 5.7. Superficie específica, volumen de poros y el radio medio para las partículas investigadas.

Prueba	Superficie específica S_{BET} [m^2/g]	Volumen total de poros [cm^3/g]	Volumen microporos [cm^3/g]*	Volumen mesoporos [cm^3/g]	Diámetro medio de poro [nm]
1	13.6	0.028	0.000	0.028	19.6
3	18.4	0.041	0.000	0.041	22.1
4	40.6	0.062	0.007 (11%)	0.055 (89%)	18.6

* Valores determinados con el método t.

Los resultados de la Tabla 5.7 indican que las condiciones de extracción más severas, 398°C, producen un aumento significativo de la superficie específica en las pizarras. Este comportamiento es debido a la fuerte dependencia que existe entre la temperatura y la degradación de la estructura de kerogeno.

Los valores del volumen de microporos proporcionados por la ecuación de DR son superiores a los obtenidos por el método t. Este comportamiento es debido a que en el método de DR incluye la contribución de la adsorción en los mesoporos.

Schrodt y Ocampo [3] estudiaron la estructura de los poros de pizarras bituminosas durante la pirolisis y la combustión. La estructura original de las pizarras tenía una superficie específica de 43 m^2/g . Después de la pirolisis (>

500 °C) encontraron una alta microporosidad como consecuencia de la formación de coque en la pizarra. La combustión posterior del material produjo una estructura en el rango del macroporo con 3,3 m²/g.

Dogan [4] estudió la superficie específica de diferentes pizarras bituminosas turcas sometidas a pirolisis. En todos los casos observó un incremento lineal de la superficie específica con la temperatura de pirolisis. Así las pizarras del yacimiento de Beypazari tienen una superficie específica de 7.9 m²/g y las del yacimiento de Himmetoglu 14.1 m²/g. Después de la pirolisis con N₂ a 550°C la superficie específica aumento a 21 y 116 m²/g. Este autor indicó la existencia de macroporos en la estructura de la pizarra pirolizada. La diferencia en este comportamiento es debida al diferente contenido en materia orgánica inicial de las pizarras. Ahmad [5] determinó para pizarras bituminosas de Pakistan valores entre 11 y 20 m²/g , los cuales dependían del tamaño de partícula.

En la Figura 5.11 se muestra la distribución diferencial de poros frente al tamaño de poro. El grupo dominante de poros en todos los casos corresponde al intervalo entre 15 y 25 nm.

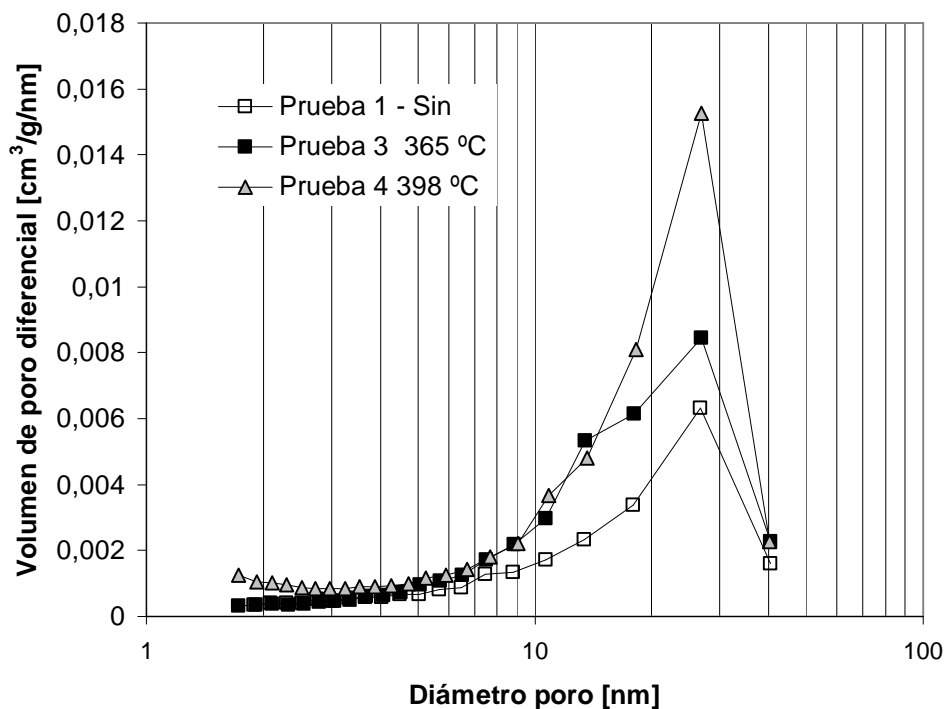


Figura 5.11. Curvas del volumen diferencial de poro vs. el diámetro de poro derivadas del método BHJ .

Las curvas acumulativas del volumen de poros se muestran en la Figura 5.12. Estas curvas indican que el volumen más grande de poros de tamaño inferior a 40 nm se encuentran en las partículas que fueron sometidas a la extracción a 398 °C. Las curvas se cortan para el tamaño de poro de 40 nm, lo cual significa que los poros de tamaño superior son similares en cantidad para los tres materiales.

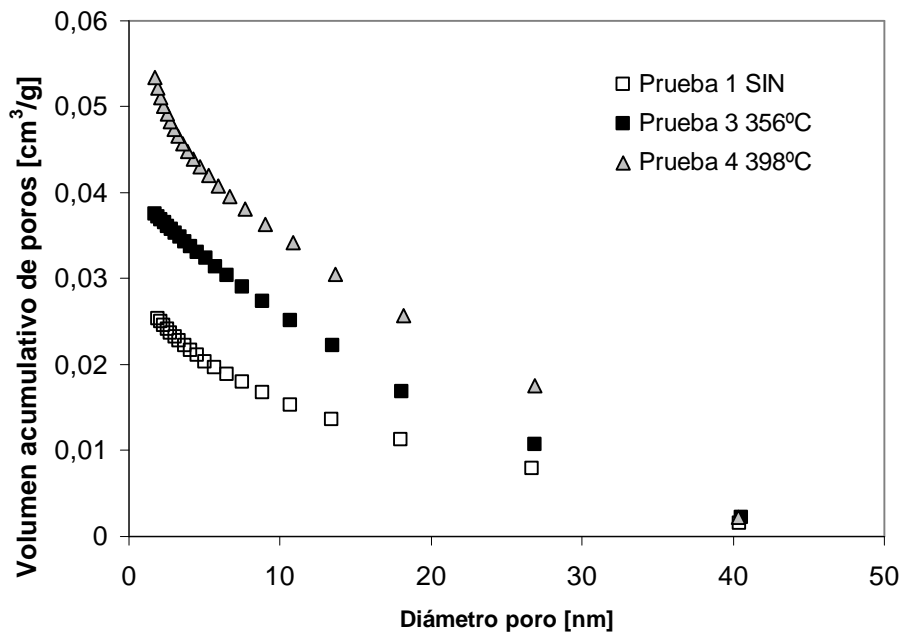


Figura 5.12. Curvas acumulativas del volumen de poros.

En la Figura 5.13 se muestra la relación entre el volumen total de poros del material y la evolución del rendimiento de la extracción. Se observa un aumento lineal del volumen al aumentar el rendimiento, lo cual es debido a la formación de una microestructura del mineral.

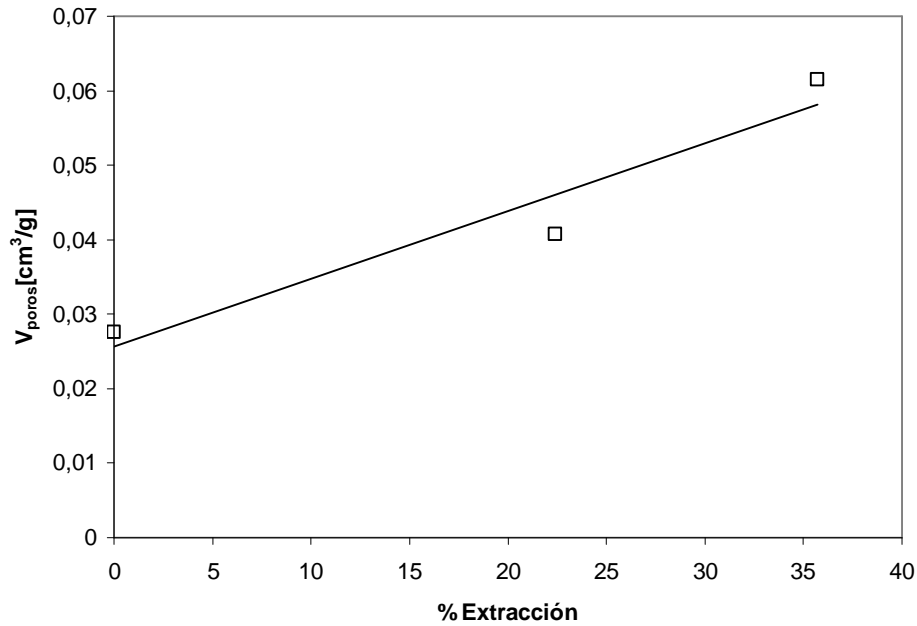


Figura 5.13. Efecto del grado de extracción sobre el aumento del volumen de poros en el material.

Microscopía electrónica de barrido.

La microscopía electrónica de barrido proporciona imágenes directas de la superficie del sólido. La Figura 5.14 muestra la superficie de las pizarras sin extraer, en ella se puede observar la estructura laminar que presenta el mineral y que se corresponde con los datos encontrados para las isotermas de adsorción. La superficie está formada por numerosas cavidades con tamaños inferiores a 1 μm . En la Figura 5.15 aparece la superficie de las pizarras después del tratamiento en el Soxhlet, en ella no se observan cambios estructurales significativos con respecto al mineral original.

En las Figuras 5.16 y 5.17 se muestra la superficie de las partículas después de ser tratadas durante 200 minutos a unos 60 bar y una temperatura de 356 y 398 $^{\circ}\text{C}$ respectivamente. En las Figuras 5.18, 5.19 y 5.20 se observa el cambio de la superficie del mineral para los tamaños 1.71, 5.65 y 11.5 mm. En general, no se observa un cambio estructural importante entre las pizarras antes y después de la extracción.

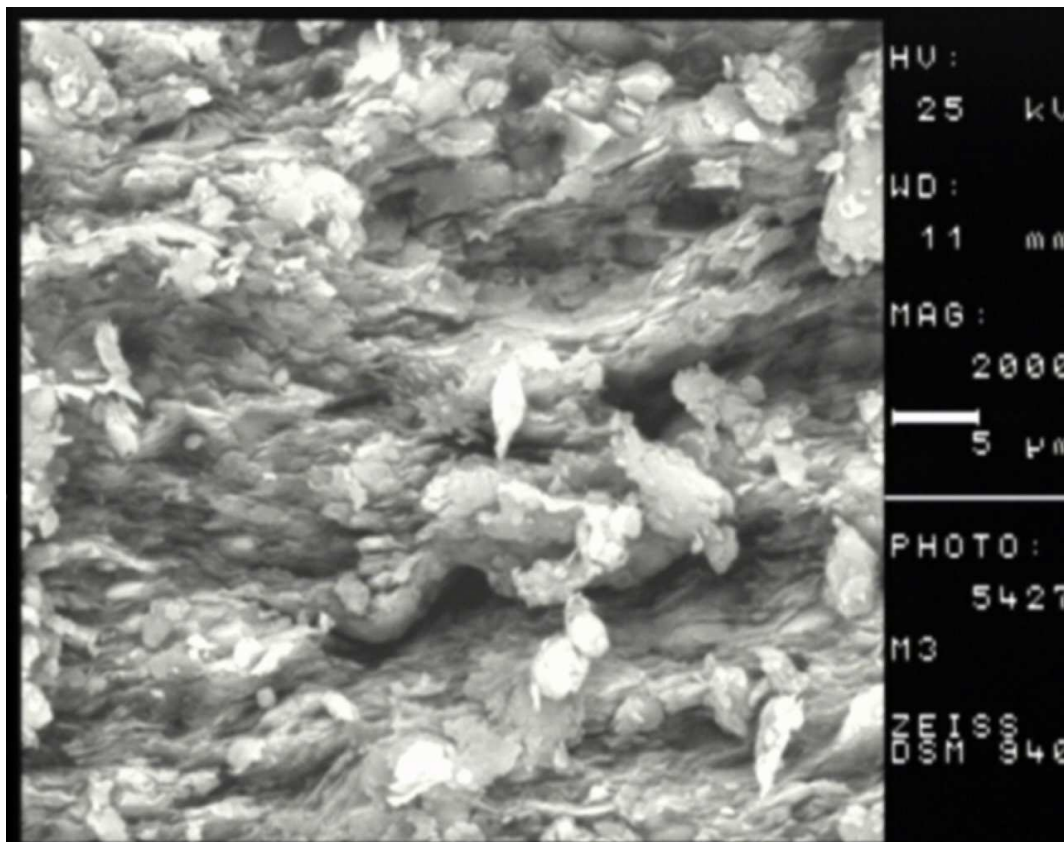
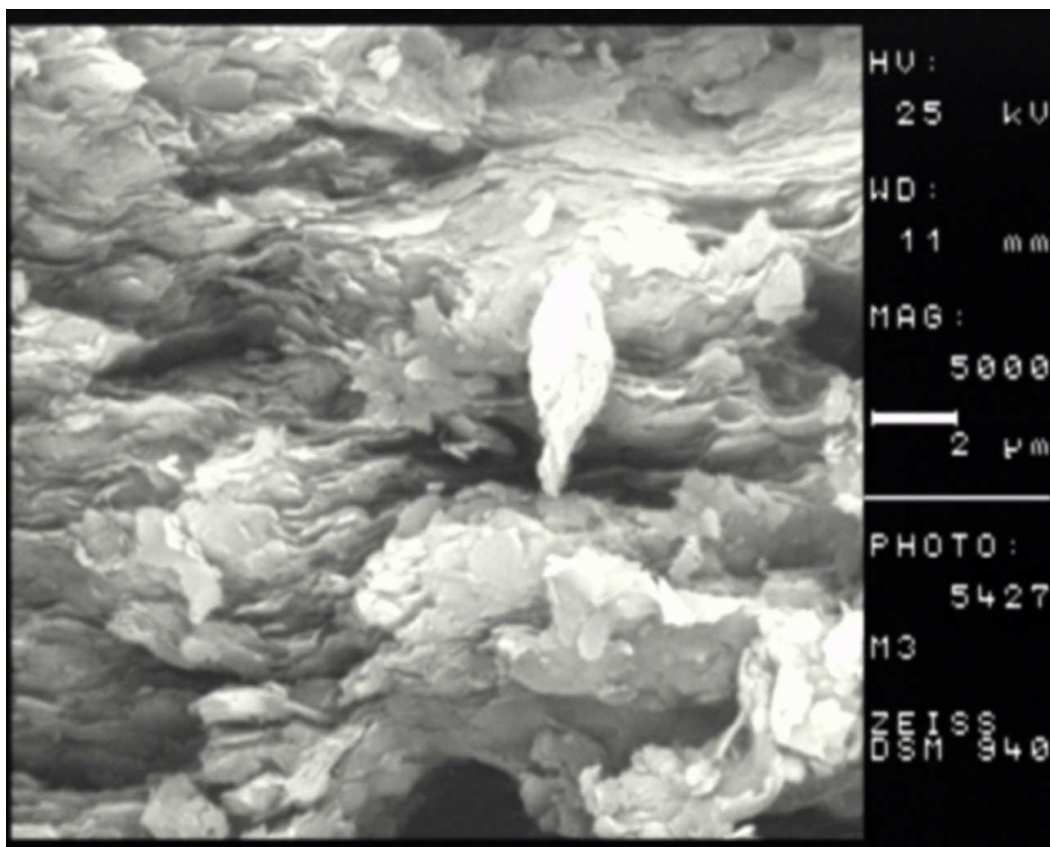


Figura 5.14. Pizarras sin extraer.

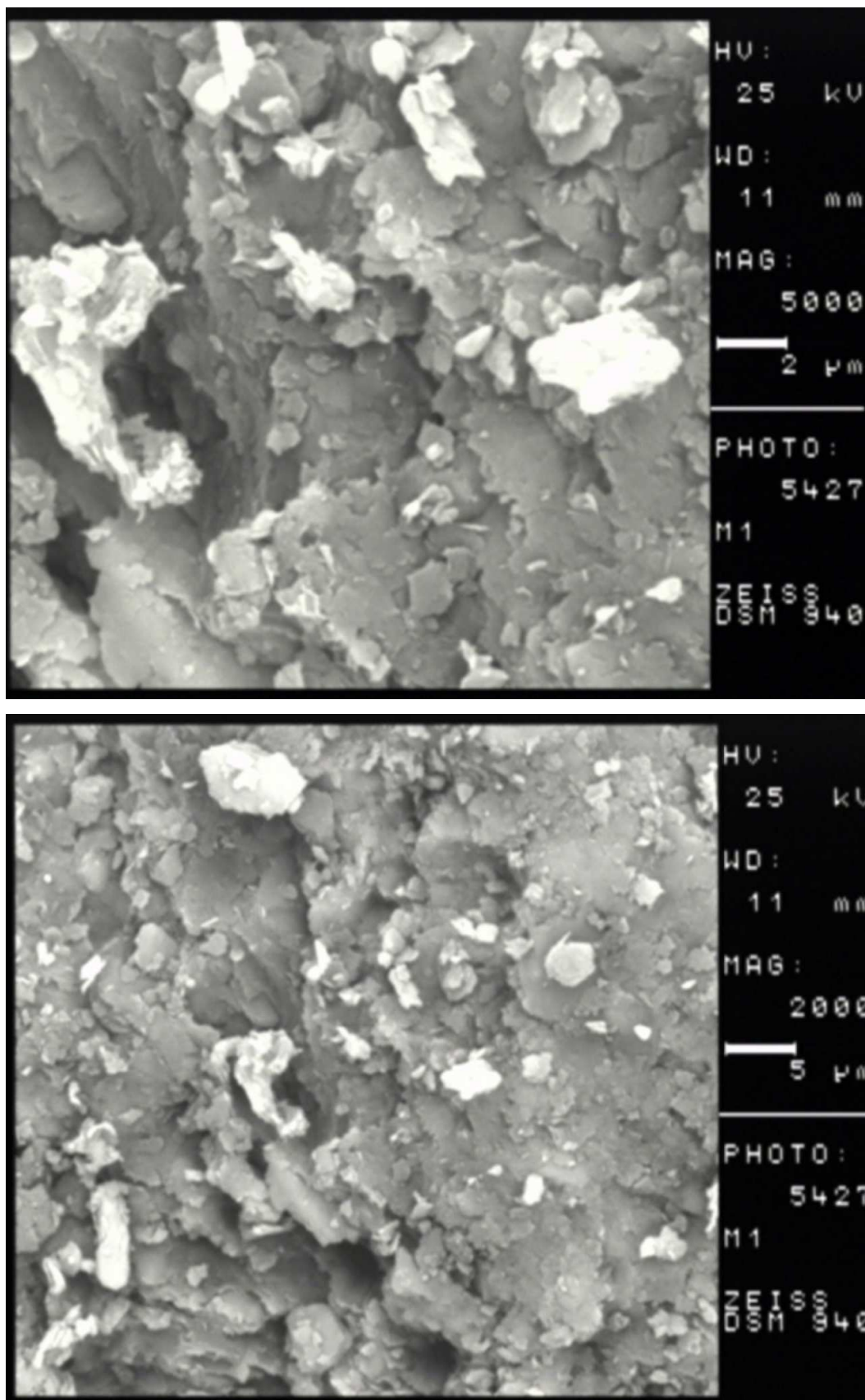


Figura 5.15. Partículas después de la extracción con el Soxhlet.

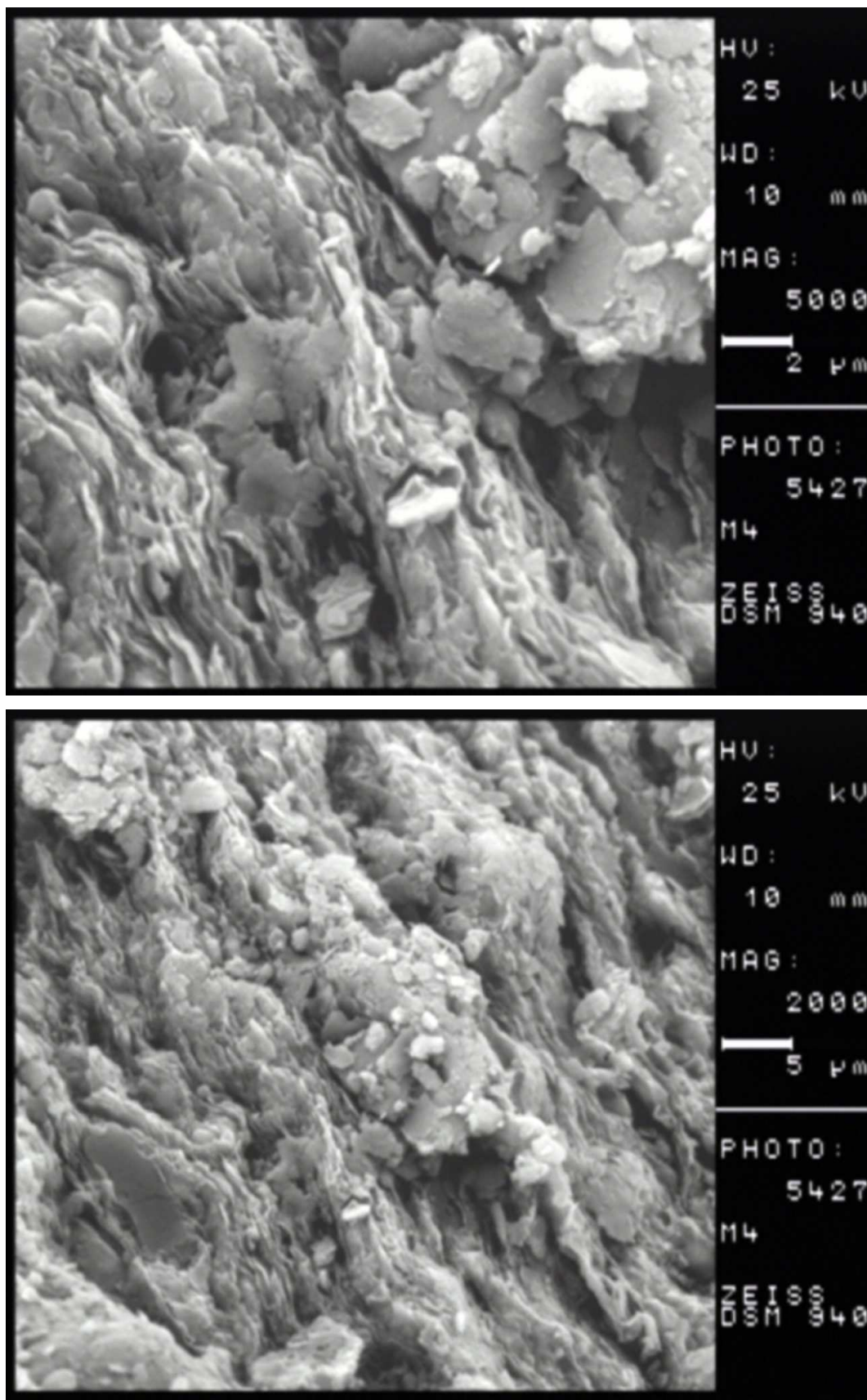


Figura 5.16. Pizarra después de 200 minutos de extracción a 356° C y 61 bar.

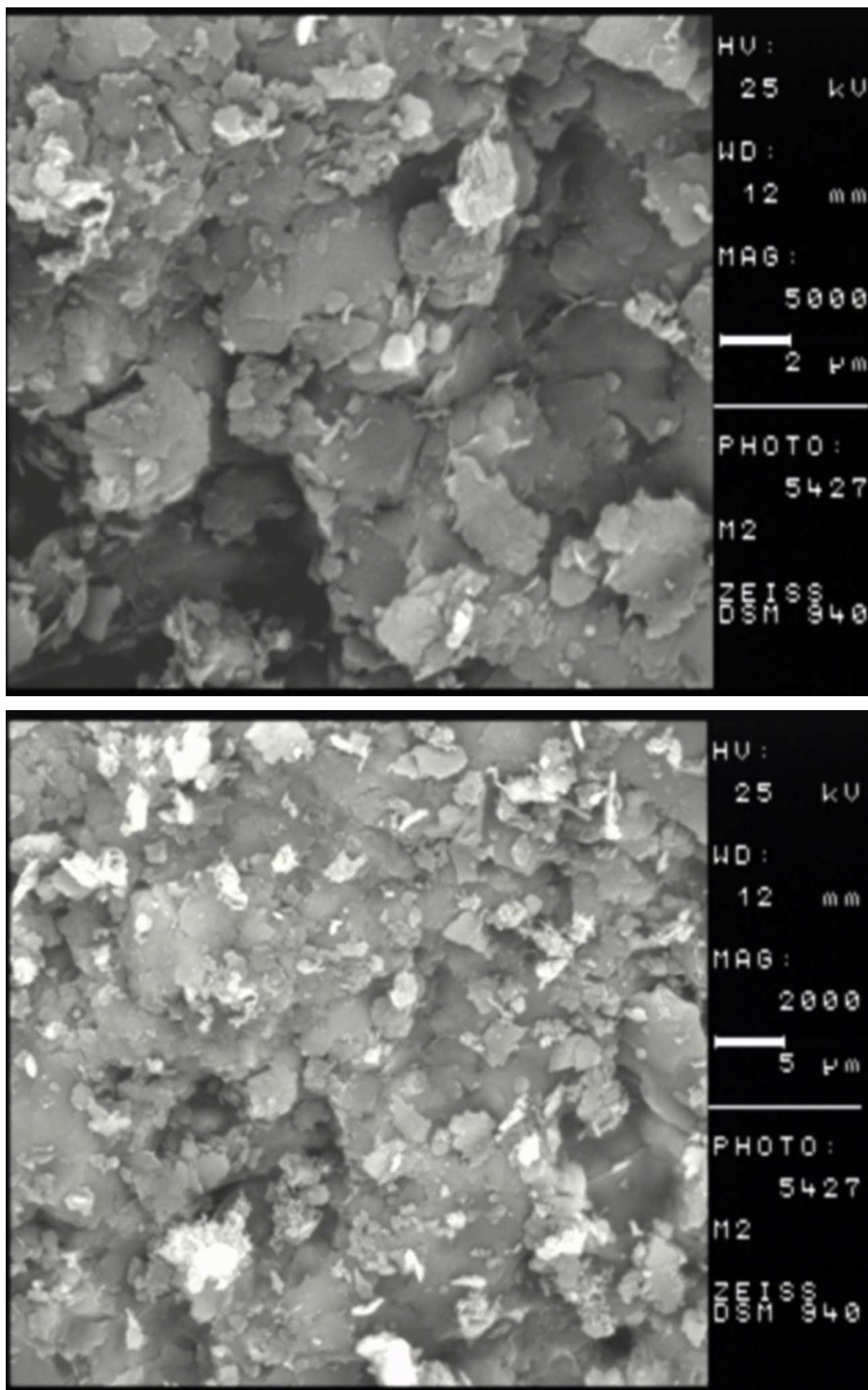


Figura 5.17. Pizarras después de 200 minutos de extracción a 398 °C y 63 bar.

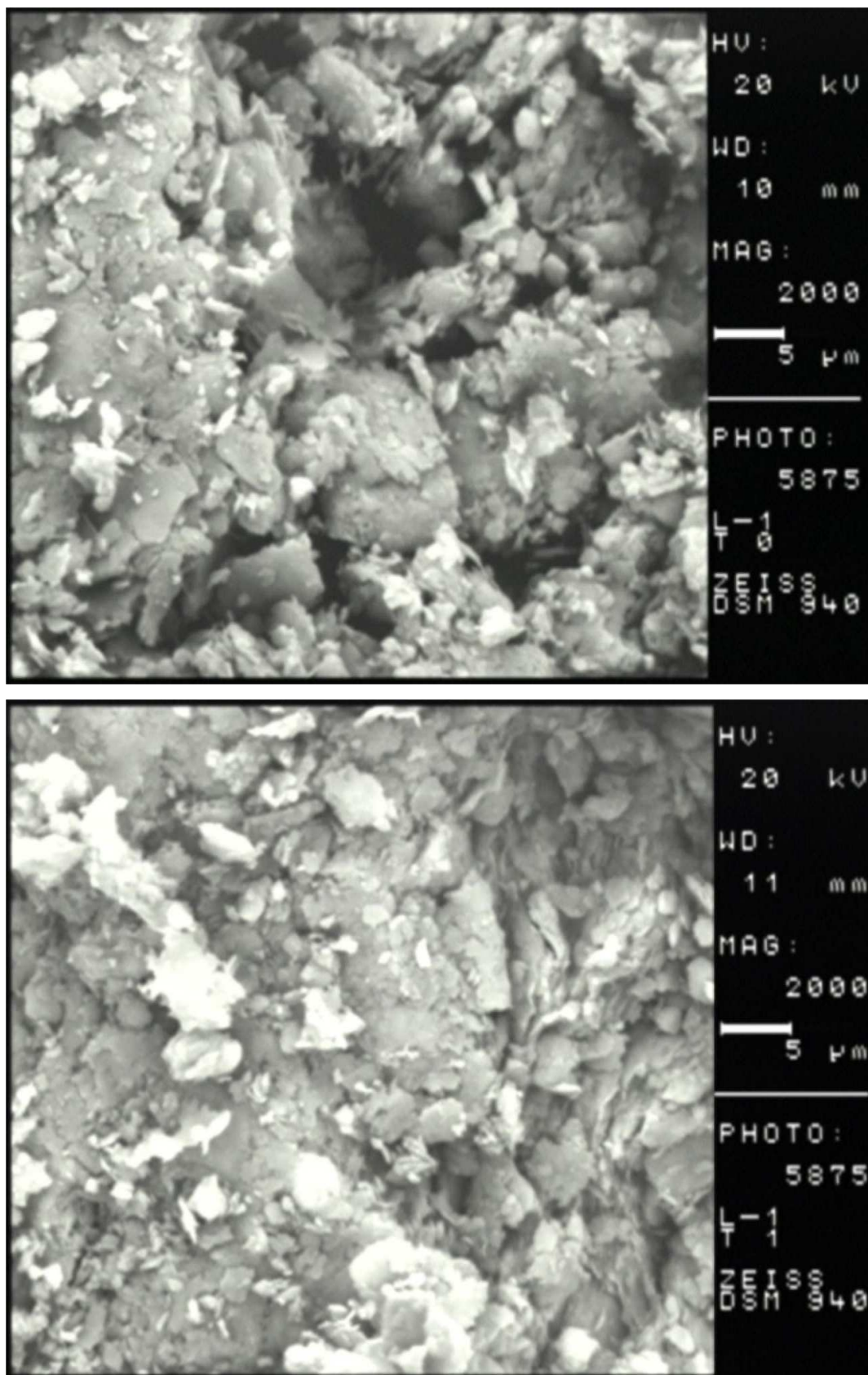


Figura 5.18. Pizarras $d_p = 1.71$ mm. Antes (arriba) y después de la extracción.

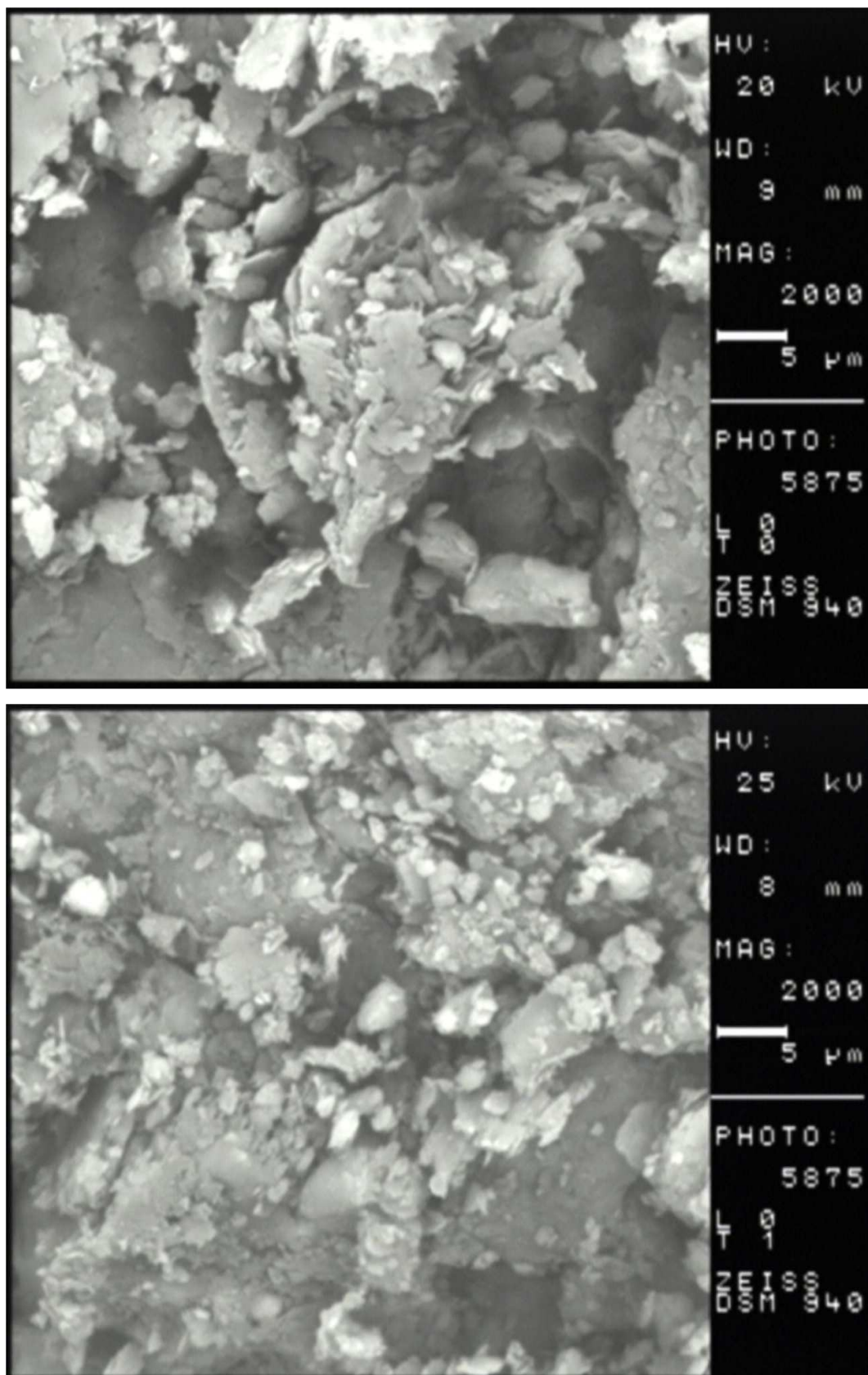


Figura 5.19. Pizarras $d_p = 5.65$ mm. Antes (arriba) y después de la extracción.

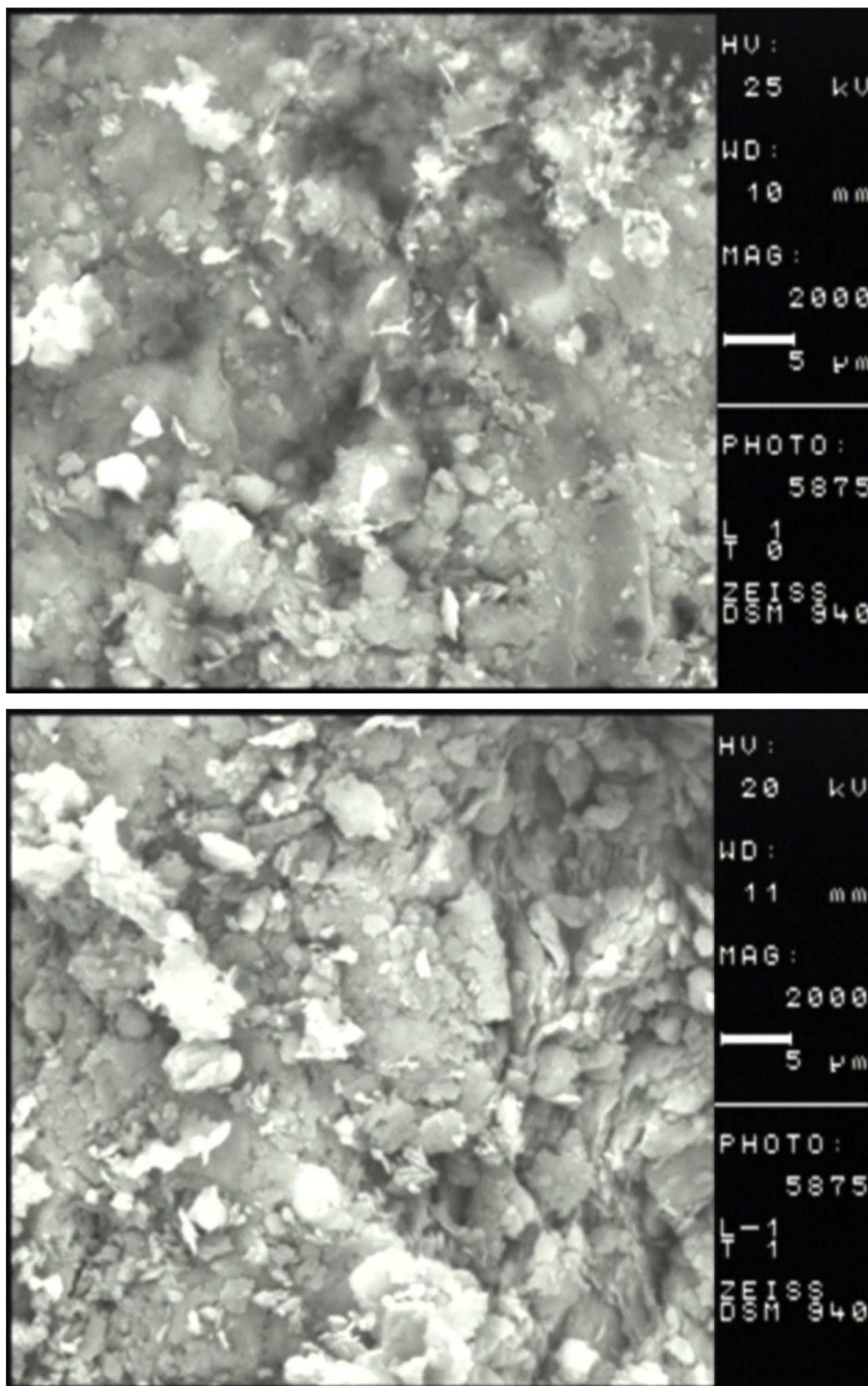


Figura 6.20. Pizarras $d_p = 11.5$ mm. Antes (arriba) y después de la extracción (abajo).

5.4. Conclusiones.

El análisis de adsorción con N₂ de las pizarras bituminosas permite entender mejor el proceso de extracción supercrítica. Las pizarra bituminosas presentan una superficie específica de 13 m²/g, este valor se incrementa linealmente con el rendimiento de extracción alcanzando 40 m² /g para un rendimiento del 36% en la recuperación de la materia orgánica. Al mismo tiempo se observa que el incremento de la temperatura produce un aumento significativo de la superficie específica. Las isothermas de adsorción para las pizarras son del Tipo IV con una histéresis para el proceso de desorción del tipo H3 de acuerdo con las especificaciones de la IUPAC. Estas características definen un sólido con una estructura laminar y un tamaño medio de poro de 20 nm. Las imágenes obtenidas con el microscopio electrónico de barrido confirman la estructura laminar que presentan las pizarras bituminosas.

El análisis de las gráficas t indica que para las partículas sin extraer y sometidas a temperaturas de 365°C existen mesoporos. Sin embargo, para el proceso llevado a 398°C aparecen microporos y mesoporos mezclados en la estructura del mineral. En estas condiciones el volumen de microporos representa el 11% del total de los poros.

Los resultados de este estudio deberán complementarse con los resultados de otras técnicas físico-químicas como la termoporosimetría y la difracción de rayos X. Estas técnicas pueden proporcionar una imagen más detallada de los poros y estructura del material. Por otro lado, las isothermas de adsorción de N₂ se complementarán con la porosimetría de mercurio para contrastar los valores obtenidos. Finalmente, a estos resultados se le añadirán estudios para determinar la capacidad del mineral agotado como adsorbente.

Agradecimientos.

Al Profesor Vicente Rives Arnau del Departamento de Química Inorgánica de la Universidad de Salamanca por haber permitido el uso del equipo de isothermas de adsorción con nitrógeno.

5.6 Bibliografía.

- 5-[1] K. S. Sing, D. H. Everett, R.A. Haul, L. Moscou, R.A. Pierotti, J. Rouquerol and T. Siemieniewska. "Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity". *Pure and Applied Chemistry* 57, 603-619 (1985).
- 5-[2] Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. 2002.
- 5-[3] J.T.Schrodt, A. Ocampo. "Variations in the pore structure of oil shales during retorting and combustion". *Fuel* 63, 1523-1527, (1984).
- 5-[4] O. M. Dogan, B.Z. Uyisal. "Non-isothermal pyrolysis kinetics of three Turkish oil shales". *Fuel* 75, 12, 1424-1428.
- 5-[5] N. Ahmad, P. T. Williams. "Influence of particle grain size on the yield and composition of products from the pyrolysis of oil shales". *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 46 (1998), 31-49.
- 5-[6] R. Rouquerol. "Adsorption by powders and porous solids: Principles, Methodology and Applications". Academia Press. London 1999.
- 5-[7] J. Pikunic, C. M. Lastoskie, K. E. Gubbins. "Adsorption from the Gas Phase. Handbook of Porous Solids. Volume 1". Wiley-VCH 2002.
- 5-[8] Kenneth Sing. "The use of nitrogen adsorption for the characterisation of porous material". *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 187-188 (2001) 3-9.
- 5-[9] Sebastian Storck, Helmut Bretinger, Wilhelm F. Maier. "Characterization of micro- and mesoporous solids by physisorption methods and pore-size analysis". *Applied Catalysis A: General* 174 (1998) 137-146.

6. ANÁLISIS DE LOS PRODUCTOS DE EXTRACCIÓN.

6.1. Introducción.

La composición de la materia orgánica extraída influirá en el tratamiento que recibirá en su posterior aprovechamiento. Las características del crudo de pizarra dependen de las características del mineral, de las características de maduración de la pizarra bituminosa y del proceso empleado en la extracción (disolvente, condiciones de operación, temperatura, presión,...).

La cromatografía de gases es la herramienta más útil en la industria petroquímica para llevar a cabo el análisis de mezclas complejas de hidrocarburos [1-3].

Por su parte, la cromatografía de gases con espectrometría de masas constituye la mejor técnica para analizar el tipo de compuestos que constituyen las mezclas de compuestos orgánicos determinando el espectro de masas [2]. En este sentido sería interesante desarrollar una base de datos con índices de retención [4] para los productos de extracción de las pizarras bituminosas a fin de permitir una mejor identificación del tipo de compuestos que se obtienen.

En este capítulo se pretende caracterizar el tipo de compuestos de que se obtienen en la extracción supercrítica, así como identificar el cambio en composición que experimenta el bitumen a lo largo de la cinética de extracción.

6.2. Materiales y métodos.

Análisis del bitumen por cromatografía de gases.

Las muestras fueron tomadas de cuatro orígenes diferentes. La primera muestra fue tomada de las colas de la columna de destilación utilizada para recuperar el tolueno. La segunda muestra procede del bitumen extraído con un equipo Soxhlet durante 140 horas. La tercera muestra procede de la cabeza de la columna de destilación, este tolueno es utilizado posteriormente para alimentar la instalación de extracción supercrítica. La cuarta muestra, que consta de siete alícuotas, fue tomada a lo largo del proceso de extracción a 375 °C , 80 bar y 4.5 kg/h a los tiempos de 30, 90, 150, 210, 270, 330 y 470 minutos.

El análisis fue realizado en un cromatógrafo de gases Shimadhu GC-17 A dotado con un detector de espectrometría de masas. La columna utilizada fue una DB 5 (30 m x 0.25 mm id). Las condiciones de operación fueron de 50°C durante 5 minutos y luego una rampa de calentamiento de 7°C/ min hasta 270°C y a esta temperatura mantenido durante 22 minutos. El caudal de helio fue de 1.6 ml/min.

Análisis elemental del bitumen de extracción.

La muestra analizada fue tomada de las colas de la columna de destilación y fue concentrada en un rotavapor con vacío hasta 100 mm Hg y 60 °C hasta peso constante, esto es, hasta que se observaron variaciones inferiores a 0,5 % en peso. La muestra fue analizada utilizando un equipo LECO para análisis de CHNS.

6.3. Resultados experimentales.

En las Figuras 6.1 a 6.9 se muestran los cromatogramas de las muestras de la extracción a diferentes tiempos de cinética de extracción.

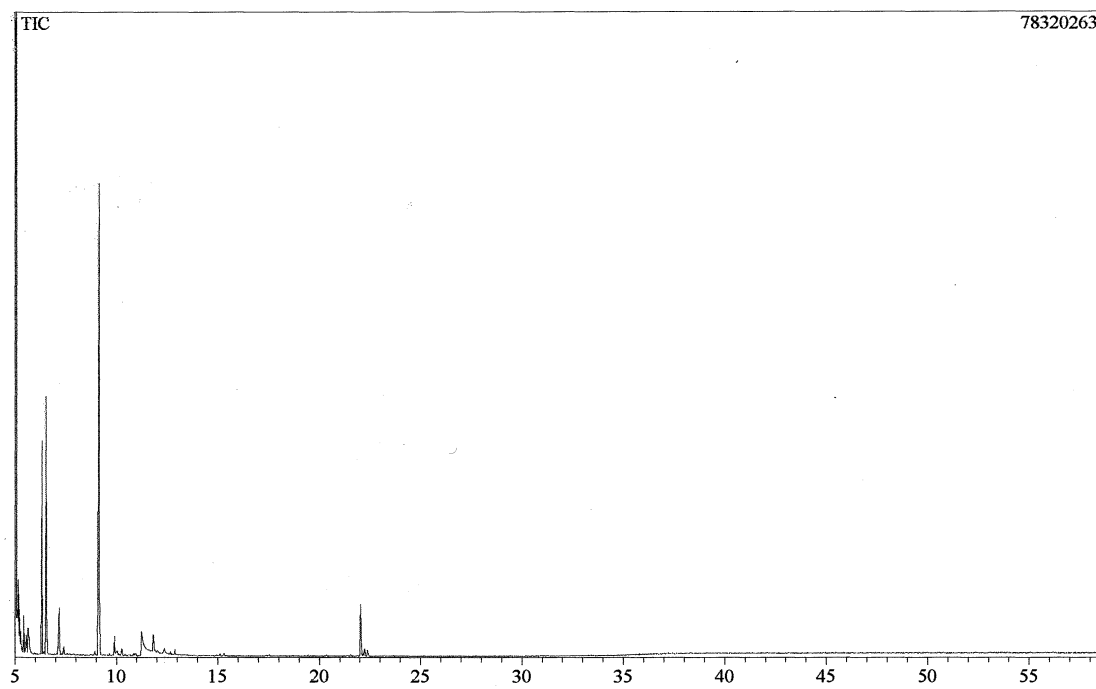


Figura 6.1. GC-MS del tolueno procedente de la cabeza de destilación.

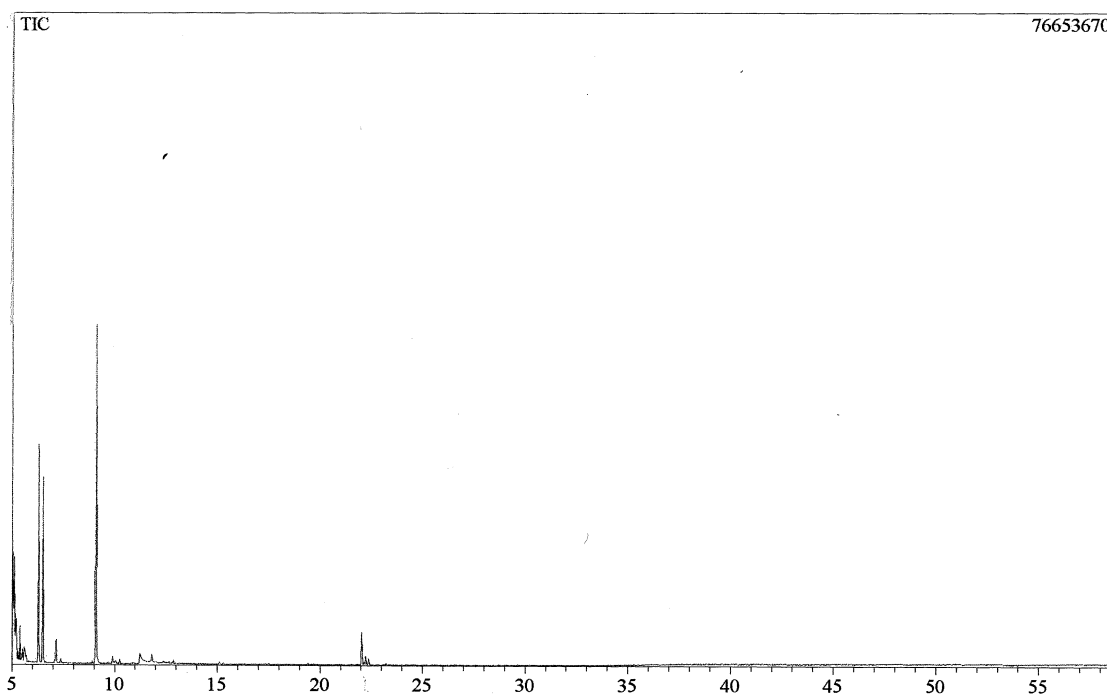


Figura 6.2. GC-MS del bitumen después de 30 minutos de extracción.

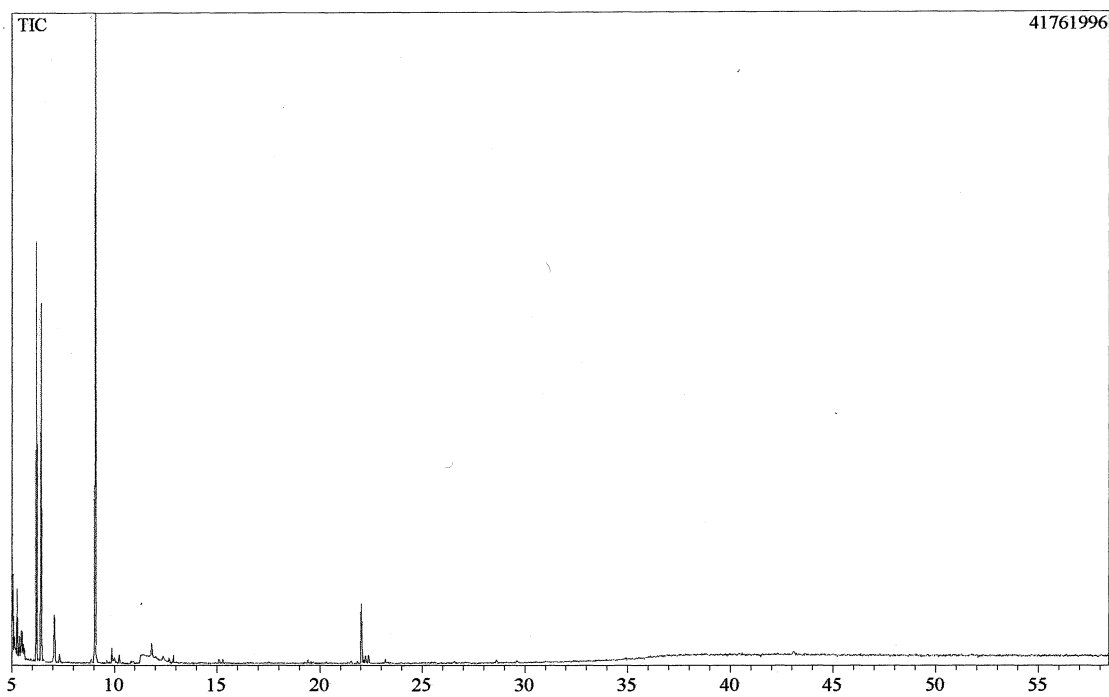


Figura 6.3. GC-MS del bitumen después de 90 minutos de extracción.

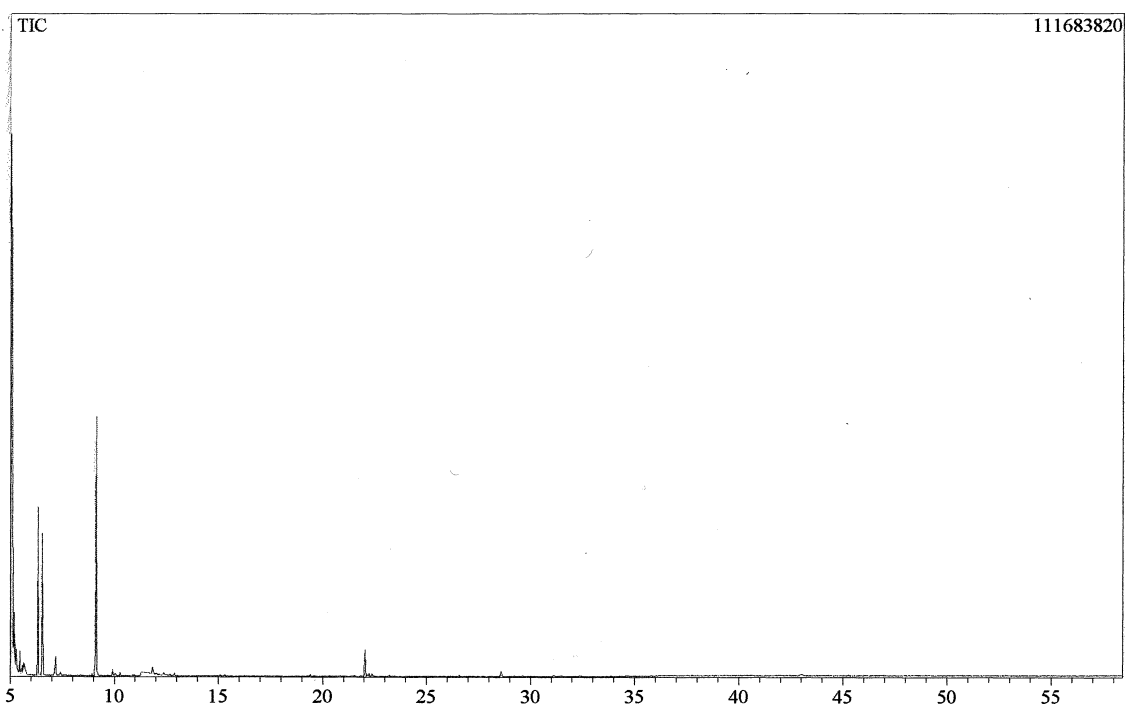


Figura 6.4. GC-MS del bitumen después de 150 minutos de extracción.

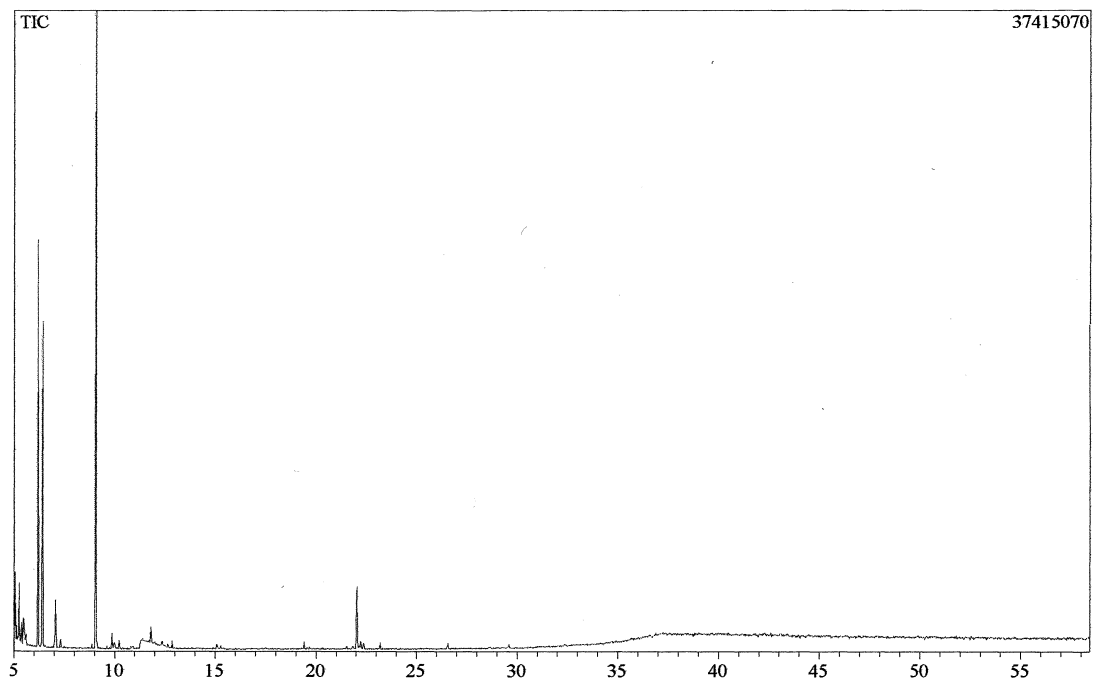


Figura 6.5 GC-MS del bitumen después de 210 minutos de extracción.

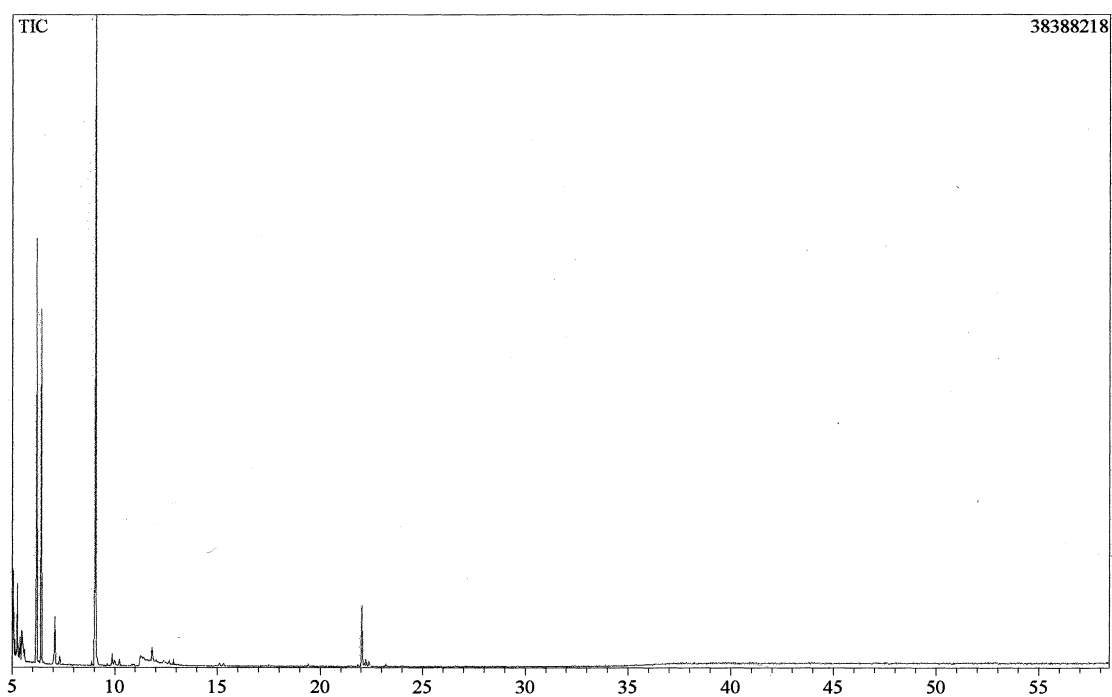


Figura 6.6. GC-MS del bitumen después de 270 minutos de extracción.

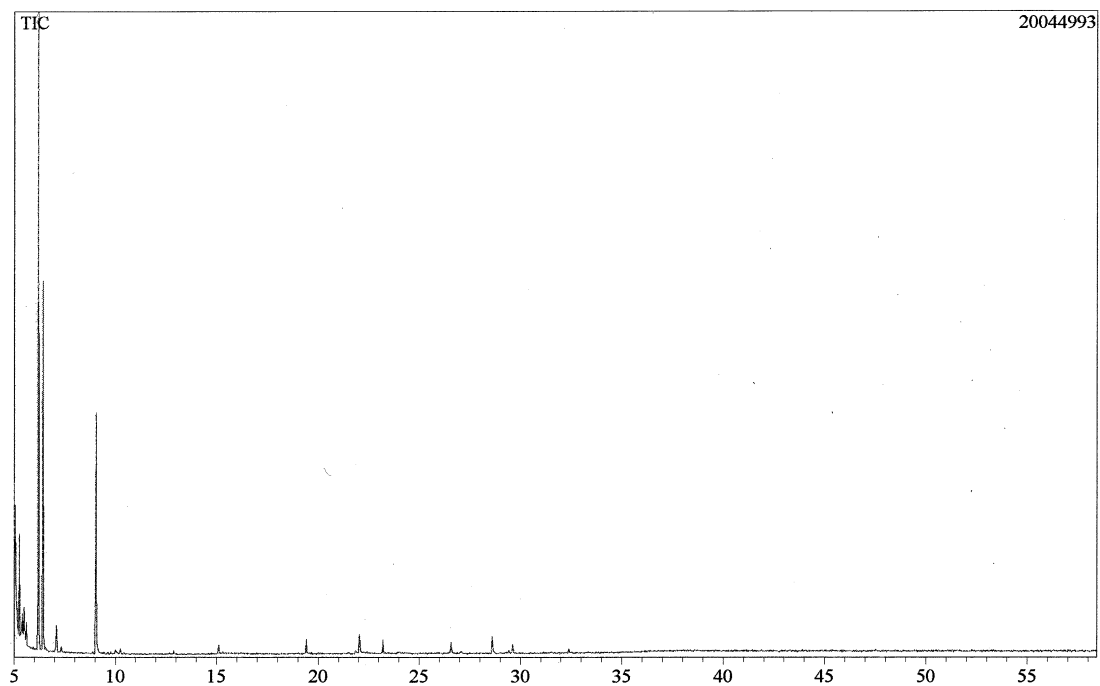


Figura 6.7. GC-MS del bitumen después de 360 minutos de extracción.

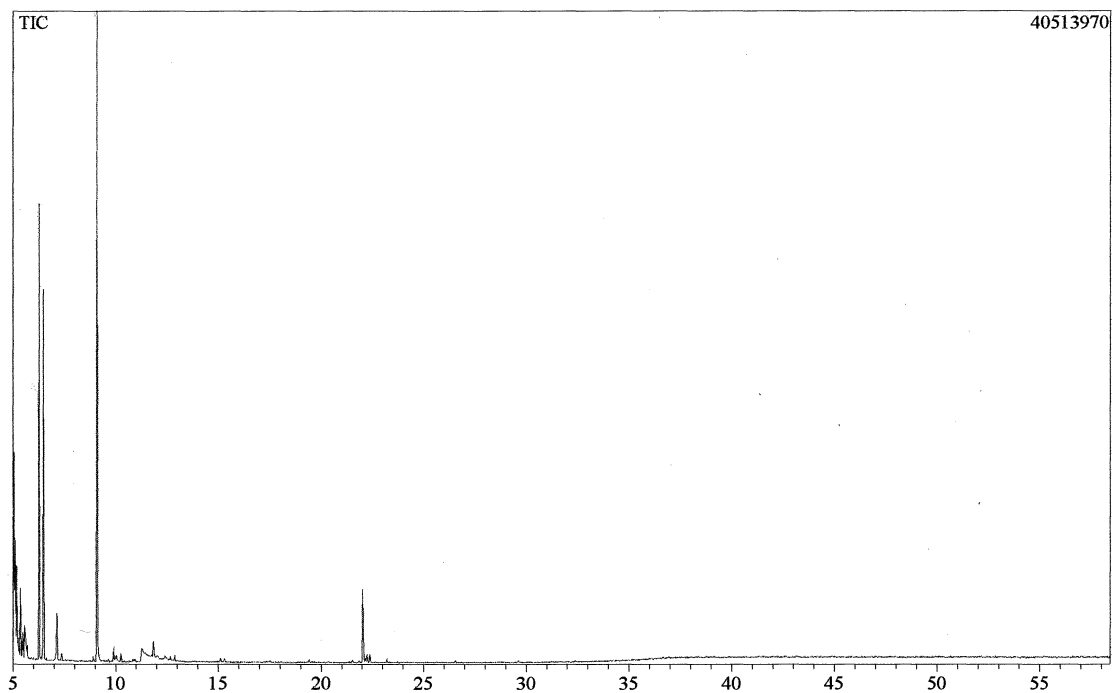


Figura 6.8. GC-MS del bitumen después de 450 minutos de extracción.

En la Figura 6.9 se muestran los compuestos identificados en la extracción para diferentes tiempos. El tolueno utilizado para la extracción presenta trazas de xilenos, benzaldehído y fenoles que aparecen a lo largo del proceso de extracción. Estos compuestos provienen de la destilación de la mezcla tolueno bitumen a presión atmosférica. Aparece una fracción adicional de bibencilo y otros isómeros. Se observa la presencia de diferentes compuestos parafínicos C10 -C16 a lo largo del proceso de extracción.

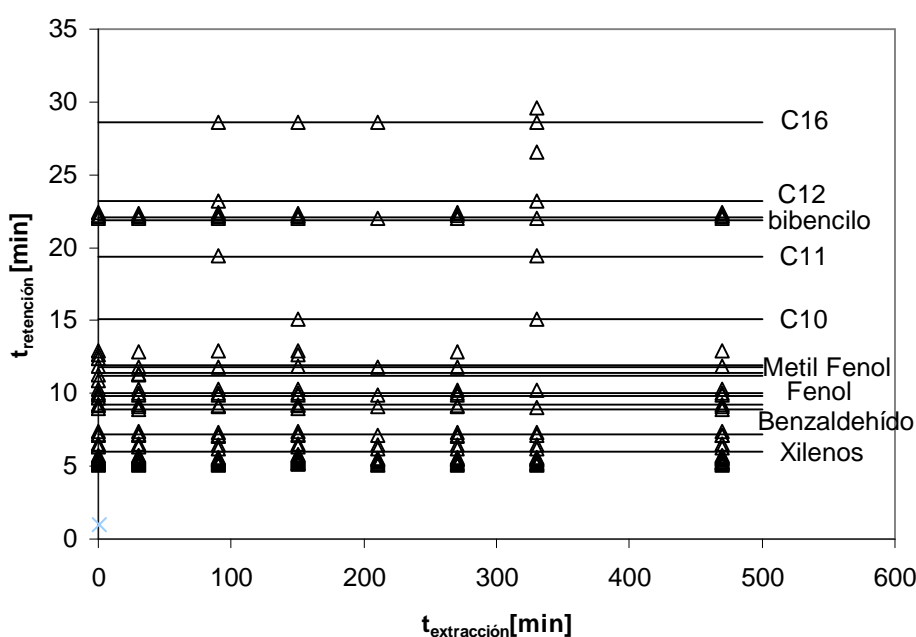


Figura 6.9. Compuestos identificados para los diferentes tiempos de extracción.

En la Figura 6.10 se muestra la abundancia relativa para el residuo de la columna de destilación comparado con el bitumen extraído por medio de un equipo Soxhlet. Aparece un grupo mayoritario de n-alcános entre C₁₁ y C₁₇. En ambas mezclas se han identificado compuestos similares a excepción de compuestos como el benzaldehído y el alcohol bencílico que aparecen en la extracción con Soxhlet.

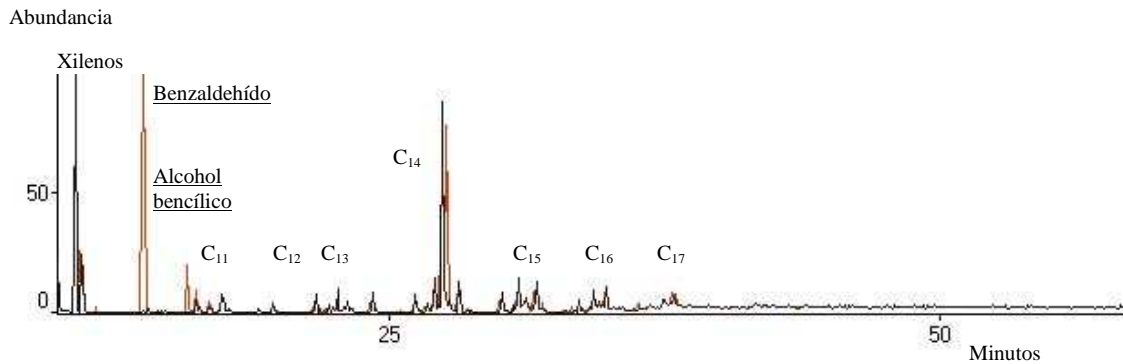


Figura 6.10. GC-MS del bitumen de las colas de la columna de destilación y del bitumen de extracción con tolueno en un Soxhlet.

Un fenómeno común es que dos o más picos tienen similar o igual espectro de masas, aunque tienen diferentes tiempos de retención y diferente naturaleza química. Ejemplos de estos compuestos son isómeros de algunos cicloalcanos, isómeros de compuestos aromáticos sustituidos como por ejemplo los trimetilbencenos (Masa molecular (MW) 120), los metilnaftalenos (MW 142) y los dimetilnaftalenos (MW 156); diferentes compuestos poliaromáticos con el mismo peso molecular pero diferentes estructuras, tales como el bifenilo, el fenantreno y el antraceno (MW 178). En este sentido la existencia de índices de retención para compuestos modelo permitiría una mejor identificación de los productos de extracción [4].

En la Tabla 6.1 se muestra la clasificación de los hidrocarburos que se hace en la industria petroquímica en cuanto a su punto de ebullición. Estos se pueden clasificar en cuanto a su punto de ebullición y el número de carbonos.

Tabla 6.1. Clasificación de los hidrocarburos de acuerdo con su punto de ebullición.

Fracción	Punto de ebullición [°C]
C ₃ -C ₁₀ (nafta)	45 – 175 °C
C ₁₀ -C ₁₃ (keroseno)	175 – 240 °C
C ₁₃ – C ₂₀ (diesel)	240 – 340 °C
C ₂₀ – C ₃₀ (gas oil ligero)	340 – 450 °C
C ₃₀ – C ₄₄ (gas oil pesado)	450 – 538 °C
> C ₄₄ (no destilables)	> 538 °C

Los hidrocarburos extraídos de las pizarras bituminosas se podrían clasificar en la fracción de keroseno-diesel con un intervalo de puntos de ebullición comprendido entre 175 y 340°C.

En la Tabla 6.2 se indica la composición elemental del bitumen procedente de las colas de la columna de destilación. Este bitumen es una mezcla de los productos extraídos entre 325°C y 375°C y para el intervalo de presiones entre 45 y 75 bar.

Tabla 6.2. Composición elemental del bitumen de extracción con fluidos supercríticos.

Elemento	% peso
C	86,60
H	8,28
N	1,03
S	0,22
O _{diferencia} *	3,87

* Oxígeno calculado por diferencia.

En la Tabla 9.3 se muestra la composición elemental del kerogeno de diferentes pizarras así como la composición del crudo de pizarra obtenido para

diferentes condiciones de operación. Los crudos de pizarras presentan una menor relación H/C que el kerogeno de partida. En todos los casos la extracción con fluidos supercríticos produce crudos con un contenido de azufre mucho más bajo que el kerogeno de partida. En el caso de la relación O/C disminuye para todos los procesos de tratamiento de las pizarras con fluidos supercríticos, excepto para el agua supercrítica. En ese caso la relación O/C aumenta, lo cual es debido a la reacción del agua con la materia orgánica.

Tabla 6.3. Comparación de la composición elemental de los kerogenos y los crudos de pizarra de extracción supercrítica de pizarras de diferentes orígenes.

Pizarra: origen.		H/C	O/C	N/C	S/C	Referencia.
Rotem (Israel)	Kerogeno	1.34	-		0.070	[5]
	400°C; 140bar; 60 min; autoclave H ₂ O	1.33	-		0.049	
Timadhit (Marruecos)	Kerogeno	1.39	-	0.041	0.100	[5]
	400°C; 140bar; 60 min; autoclave H ₂ O	1.24	-	0.014	0.073	
Göynük (Turquía)	Kerogeno	1.75	0.129	0.043	0.011	[6]
	375°C; 180 bar; 60 min; autoclave H ₂ O	1.63	0.233	0.021	0.005	
	550°C; N ₂ ; 5°C/min; 2 horas	1.71	0.025	0.012	0.009	
Puertollano (España)	Kerogeno	1.31	0.068	0.030	0.028	[7]
	325°C - 375°C; 45 bar-75 bar; tolueno; 3 horas	1.14	0.024	0.010	0.001	Este trabajo

6.4 Conclusiones.

El análisis de los productos de extracción muestra que el tipo de compuestos que aparecen a lo largo de la extracción supercrítica no difiere demasiado en cuanto al tipo. Existe una fracción importante de hidrocarburos parafínicos lineales $C_{10} - C_{17}$. La composición del bitumen de extracción con un equipo Soxhlet presente compuestos similares a los obtenidos por medio de la extracción supercrítica.

El análisis elemental del bitumen muestra la existencia de una relación $H/C = 1.14$ relativamente baja en comparación con la que se obtiene en los procesos de pirólisis. Sin embargo, los contenidos en azufre y oxígeno son bajos.

Futuros trabajos.

De gran interés es conocer el efecto de las condiciones de operación en la composición del bitumen de extracción. En particular sería deseable conocer cual es el efecto de la variación en la temperatura y la presión sobre las características químicas del bitumen de extracción.

La cromatografía de gases con espectrometría de masas constituye una buena técnica para analizar mezclas de compuestos orgánicos. Sin embargo muchos compuestos, como se ha visto anteriormente, resultan difíciles de determinar. Por tanto, sería más adecuado el uso de GC-MS para la identificación en combinación con los índices de retención.

6.5 Bibliografía.

6-[1] J. Blomberg, P.J. Schoenmakers, U.A.Th. Brinkman. "Gas chromatographic methods for oil analysis". Journal of Chromatography A, 972 (2002) 137-173.

6-[2] J. Beens, Udo A. Th. Brinkman. "The role of gas chromatography in compositional analysis in the petroleum industry". Trends in analytical chemistry, 19, 4, 2000, 260-275.

6-[3] Nguyen X. Thanh, M. Hsieh, R.P. Philp. "Waxes and asphaltenes in crude oils". Organic Geochemistry 30 (1999) 119 -132.

6-[4] Wei-Chuan Lai and Chunshan Song. "Temperature-programmed retention indices for g.c and g.c. – m.s. analysis of coal- and petroleum-derived liquid fuels". Fuel 1995, 74, 10, 1436 -1450.

6-[5] O. M. Ogunsola, N. Berkowitz. "Extraction of oil shales with sub- and near critical water". Fuel Processing Technonoly 1995, 45, 95 – 107.

6-[6] J. Yanik, M. Yüksel, M. Saglam, N. Olukçu, K. Bartle, B. Frere. "Characterization of the oil fractions of shale oil obtained by pyrolysis and supercritical water extraction". Fuel 1995, 75, 1, 54-50.

6-[7] A.G. Borrego. "Compartive petrographic and geochemical study of Puertollano oil shale kerogens". Org. Geochem 24, 3, 309-321, (1996).

7. COMBUSTIÓN DE LAS PIZARRAS
BITUMINOSAS DESPUÉS DE LA
EXTRACCIÓN SUPERCRÍTICA.

Símbolos utilizados.

A	Factor preexponencial en la ecuación de Arrhenius
E_a	Energía de activación.
n	Orden de reacción. Número de datos.
R	Constante general de los gases.
T	Temperatura.
t	Tiempo.
X	Matriz de datos.
x	Fracción másica. Variable.
U	Matriz de la descomposición singular.
V	Matriz de la descomposición singular.
α	$= 1-x$
Σ	Matriz de los valores singulares.

7. Combustión de las pizarras bituminosas después de la extracción supercrítica.

7.1 Introducción.

El aprovechamiento de la materia orgánica residual presente en las partículas después del proceso de extracción supercrítica constituye una necesidad para encontrar una solución global al proceso de recuperación de la materia orgánica presente en las pizarras bituminosas.

Después del proceso de extracción supercrítica de las pizarras permanece un residuo carbonoso que constituye el 40-50% de la materia orgánica inicial tal y como se observó en capítulos anteriores. Esta materia orgánica representa aproximadamente un 10-15% en peso de la pizarra bituminosa. Este contenido en materia orgánica puede aprovecharse en procesos de combustión para generar la energía que requiere el proceso de extracción y hacerlo de este modo autosostenible desde el punto de vista energético. Actualmente, existen en Estonia plantas térmicas operando con pizarras bituminosas en lechos fluidizados. Otra alternativa podría ser su uso en la industria del cemento, la pizarra contiene materia inorgánica que puede usarse para ajustar la composición del cemento final y al mismo tiempo proporciona energía por la combustión de la materia orgánica.

El análisis de los compuestos hidrocarbonados por medio de técnicas de termogravimetría constituye un método para estudiar la cinética de los procesos de combustión y pirólisis de los compuestos carbonosos [1]. Un resumen de la aplicación del análisis térmico en la combustión y en el campo de los combustibles fósiles se muestra en los trabajos de Kök [2] y Stenseng [3].

En general el proceso de combustión del carbón y de las pizarras bituminosas se puede dividir en tres etapas diferentes, pirólisis, combustión homogénea y combustión heterogénea. Estas etapas pueden ocurrir de forma secuencial o simultánea dependiendo de las condiciones de reacción. La pirólisis tiene lugar durante el periodo de calentamiento, durante el cual se liberan compuestos ligeros. Este proceso depende de la velocidad de

calentamiento, del tamaño de partícula, temperatura final y la presión a la que se lleve a cabo el proceso.

El segundo proceso, la combustión homogénea de los volátiles, está controlada por la velocidad de calentamiento. La cual va a controlar la cantidad de volátiles alrededor de las partículas. Cuanto menor sea la velocidad de calentamiento tanto menor será la cantidad de volátiles que se escaparán de la partícula por unidad de tiempo. Si la difusión de los volátiles a los alrededores es más rápida que su producción y/o se producen muchos volátiles que no pueden entrar en combustión, como el CO_2 , el proceso de ignición puede no ocurrir.

Durante la tercera etapa, tiene lugar la combustión heterogénea del sólido. Dependiendo de las condiciones de reacción, la velocidad que controla podría ser la reacción química, la difusión en el poro o la difusión en la película externa. Por tanto, la elección de las condiciones de operación en el equipo de análisis gravimétrico resulta de gran importancia para obtener parámetros reales de las cinéticas de combustión.

La estructura de la materia orgánica esta directamente relacionada con la reactividad química de los procesos de combustión y pirólisis. Hanzane [4] estudió el efecto del tipo de carbón en la energía de activación del proceso de combustión. Encontró que la energía de activación variaba entre 80 kJ/mol y 200 kJ/mol y aumentaba al aumentar el contenido de carbono del carbón. Por otro lado encontró que las energías de activación disminuían al disminuir el contenido de materia orgánica volátil. Un efecto del incremento del grado de carbonización es el incremento de la temperatura de ignición, que puede considerarse como aquella en la que la velocidad de pérdida de peso del mineral sufre un súbito incremento. Por ello, una forma de poder caracterizar la materia orgánica en las pizarras es por medio de la cinética de combustión.

La combustión de las pizarras bituminosas no ha sido muy estudiada. Kök [5,6] realizó un estudio comparativo de las energías de activación de diferentes pizarras bituminosas turcas. Este autor indica la existencia de dos procesos exotérmicos en la combustión con aire de las pizarras. El primero de ellos esta asociado a la combustión de hidrocarburos ligeros y el

segundo es debido a la combustión del coque. Un comportamiento similar encontró Barkia [7] para las pizarras de Timahdit y Tarfaya en Marruecos.

Diferentes modelos han sido propuestos para caracterizar los procesos combustión [8,9]. La mayoría de ellos hacen uso de una ecuación de primer orden para describir el proceso. Los procesos de combustión son reacciones complejas constituidas por diferentes reacciones en paralelo y en serie. Los experimentos con termogravimetría únicamente permiten determinar la variación total en peso de la muestra. Las energías de activación obtenidas con modelos que consideran el proceso como una única reacción son energías de activación aparentes. Sin embargo, estas técnicas han sido utilizadas de forma exitosa con fines comparativos y para poder determinar el efecto de diferentes variables como la velocidad de calentamiento o la temperatura final de tratamiento en las energías de activación aparentes.

El análisis termogravimétrico (TGA) puede llevarse a cabo en condiciones no isotermas. En este tipo de procesos tiempo y temperatura se combinan por medio de las velocidades de calentamiento. Existen varias ventajas de esta técnica con respecto a los procesos isotérmicos. En primer lugar se eliminan errores debidos al periodo de inducción de calentamiento inicial de material y permite observar lo que ocurre a lo largo del proceso de calentamiento. Una discusión sobre este tema se encuentra en el artículo de Howell [7].

Los problemas de transferencia de materia han sido estudiados por diferentes autores. Lisboa [8] estudio las mejores condiciones para estudiar las pizarras bituminosas con termogravimetría encontrando que no existían efectos de la resistencia interna a la transferencia de materia para tamaños de partícula inferiores a 0.25 mm (60 mesh) y recomiendan valores de flujo del gas para la pirólisis con nitrógeno en torno a 100 ml/min y masas de partícula inferior a 20 mg. En el trabajo de termogravimetría de Torrente [9] se utilizaron pizarras bituminosas de Puertollano y tamaños de partícula inferiores a 0.250 mm y caudales de 80 ml/min de N₂. La masa de partículas utilizada para evitar resistencias a la transferencia de materia fue de 4 mg. En estas condiciones no se obtiene resistencia a la transferencia de materia tanto en el interior de la partícula como en el exterior.

El uso del oxígeno en vez de aire resulta mucho más recomendable por que las cinéticas de combustión son mucho más rápidas, por ello se seleccionó oxígeno y no aire como agente de combustión.

En el presente trabajo se han estudiado las cinéticas de combustión de las pizarras de extracción con tolueno supercrítico. Los resultados experimentales se han analizado para caracterizar el mineral desde el punto de vista de reactividad. De forma paralela se ha asociado la reactividad a la fracción de materia orgánica que se extrae durante el proceso de extracción supercrítica.

7.2. Metodología.

Las pizarras utilizadas fueron extraídas con tolueno supercrítico y corresponden a la fracción de tamaño 1.41-2.00 mm. En la Tabla 7.1 se indican las condiciones a las que fueron sometidas antes de la combustión. En el Capítulo 4 se dan más detalles del proceso de extracción supercrítica de las pizarras.

Tabla 7.1. Tratamiento de las pizarras bituminosas antes de la combustión.

Tratamiento	Muestra
45 bar; 325°C; 2 kg/h; 200 min (45-325-2)	1
45 bar; 325 °C; 4kg/h; 200 min (45-325-4)	2
45 bar; 375 °C; 2kg/h; 200 min (45-375-2)	3
45 bar; 375 °C; 4kg/h; 200 min (45-375-4)	4
60 bar; 350 °C; 3kg/h; 200 min (60-350-3)	5
75 bar; 325 °C; 2kg/h; 200 min (75-325-2)	6
75 bar; 325 °C; 4kg/h; 200 min (75-325-4)	7
75 bar; 375 °C; 2kg/h; 200 min (75-375-2)	8
75 bar; 375 °C; 4kg/h; 200 min (75-375-4)	9
Pizarra sin tratar	10

Los experimentos de combustión fueron realizados en un equipo Perkin-Elmer TGA7 y la correspondiente aplicación para la adquisición de datos. La atmósfera de combustión fue de O₂ con un caudal de 80 ml/min. El programa de temperaturas fue de 10 °C /min hasta 800°C manteniéndose

la temperatura durante 20 minutos y a continuación se dejó enfriar la muestra. Los experimentos de pirólisis fueron realizados en una atmósfera de N_2 , siendo las condiciones de operación y el programa de temperaturas idéntico al de la combustión.

El equipo de termogravimetría proporciona datos para la medida en continuo del peso de la muestra como función de la temperatura (TGA) que pueden diferenciarse fácilmente para obtener la velocidad de pérdida de peso (DTG).

Antes de la combustión las muestras de pizarra fueron trituradas hasta tamaño de partícula inferior a 0.25 mm secadas en estufa durante 24 horas a 107 °C y posteriormente enfriadas en un desecador. La cantidad de muestra utilizada en cada muestra fue de aproximadamente 4 mg.

Un experimento adicional fue realizado para observar las características de combustión del coque que se genera en la pirólisis de las pizarras bituminosas. Para ello una muestra de partículas fue pirolizada con nitrógeno en las mismas condiciones descritas anteriormente y posteriormente sometida a un proceso de combustión con el programa de calentamiento indicado.

Las pizarras fueron sometidas a combustión en un horno de laboratorio utilizando aire a 740°C durante 5 horas de acuerdo al método descrito en el Capítulo 2.

7.3. Resultados experimentales y discusión.

La pérdida de peso que sufren las pizarras tanto para la combustión en el equipo de termogravimetría como en el horno se indican en la Tabla 7.2. Los resultados muestran que el proceso de combustión en el equipo de termogravimetría con oxígeno produce mayores pérdidas de peso que las obtenidas para el horno de laboratorio operado con aire. La diferencia media es aproximadamente de 1%, superior para la combustión en el equipo de termogravimetría. Aunque pueden ocurrir reacciones de transformación de la materia inorgánica las condiciones de operación a las que se ha llevado el

proceso de combustión lo hacen poco probable. Es posible la oxidación de diferentes compuestos metálicos, Tomeczek [13], lo que aumentaría la pérdida de peso por parte del mineral. Esta diferencia se atribuye al uso de una atmósfera altamente oxidante en el TG que podría generar estas reacciones en la materia inorgánica que justificarían la diferencia que existe entre ambos valores.

Tabla 7.2. Comparación de la combustión en un horno y la combustión en el equipo de termogravimetría.

Muestra	TGA ^a % Materia orgánica	Horno ^b % Materia orgánica
45 bar; 325°C; 2 kg/h; 200 min (45-325-2)	22.43	21.49
45 bar; 325 °C; 4kg/h; 200 min (45-325-4)	22.49	21.24
45 bar; 375 °C; 2kg/h; 200 min (45-375-2)	21.86	21.51
45 bar; 375 °C; 4kg/h; 200 min (45-375-4)	21.9	21.40
60 bar; 350 °C; 3kg/h; 200 min (60-350-3)	20.63	20.48
75 bar; 325 °C; 2kg/h; 200 min (75-325-2)	17.41	16.80
75 bar; 325 °C; 4kg/h; 200 min (75-325-4)	17.73	16.70
75 bar; 375 °C; 2kg/h; 200 min (75-375-2)	17.16	16.34
75 bar; 375 °C; 4kg/h; 200 min (75-375-4)	17.43	16.89
Pizarra sin tratar	23.10	21.76

^a Condiciones: 80 ml/min O₂, 10°C/min, 800°C 20 min.

^bCondiciones: aire, 740 °C, 5 horas.(Método descrito Capítulo 2).

Las Figuras 7.1-7.8 muestran los valores de la fracción de materia orgánica presente en el mineral, x, para las diferentes pizarras bituminosas. Asimismo se indican las curvas DTG con una temperatura final de 800 °C.

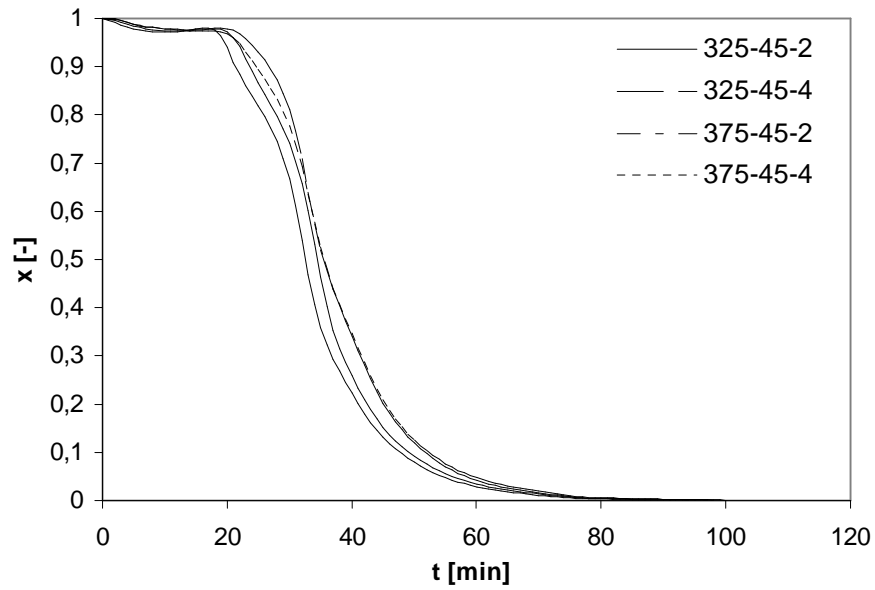


Figura 7.1. Cinética de combustión de las pizarras sometidas a extracción a 45 bar.

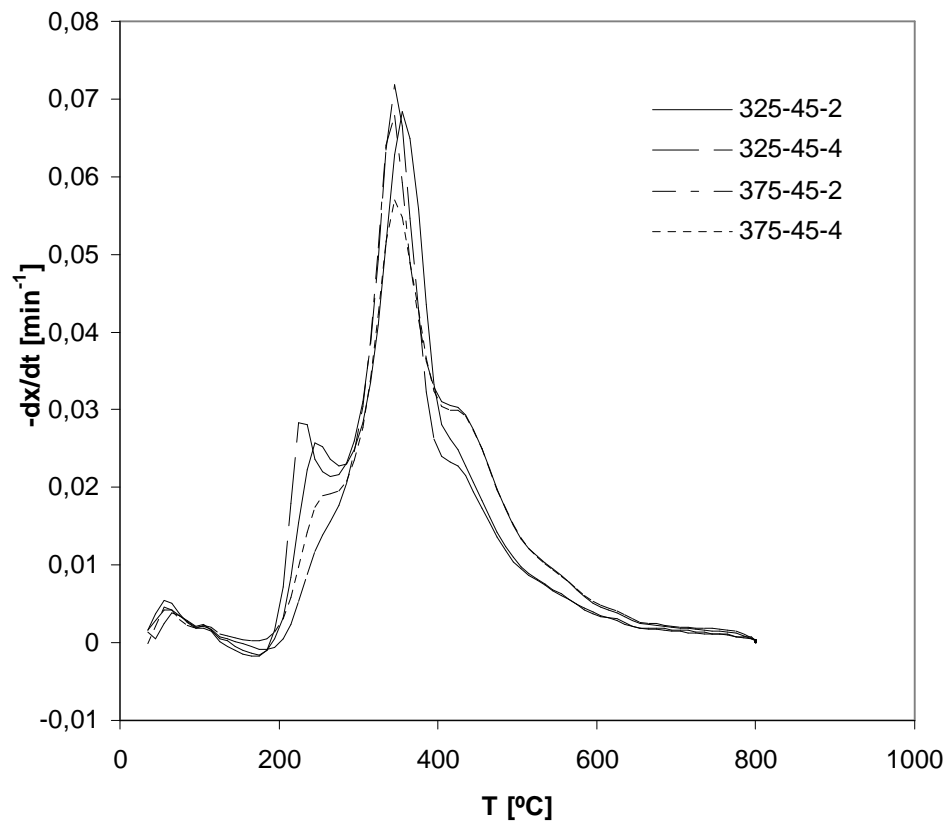


Figura 7.2. Velocidad de combustión de las pizarras sometidas a extracción a 45 bar.

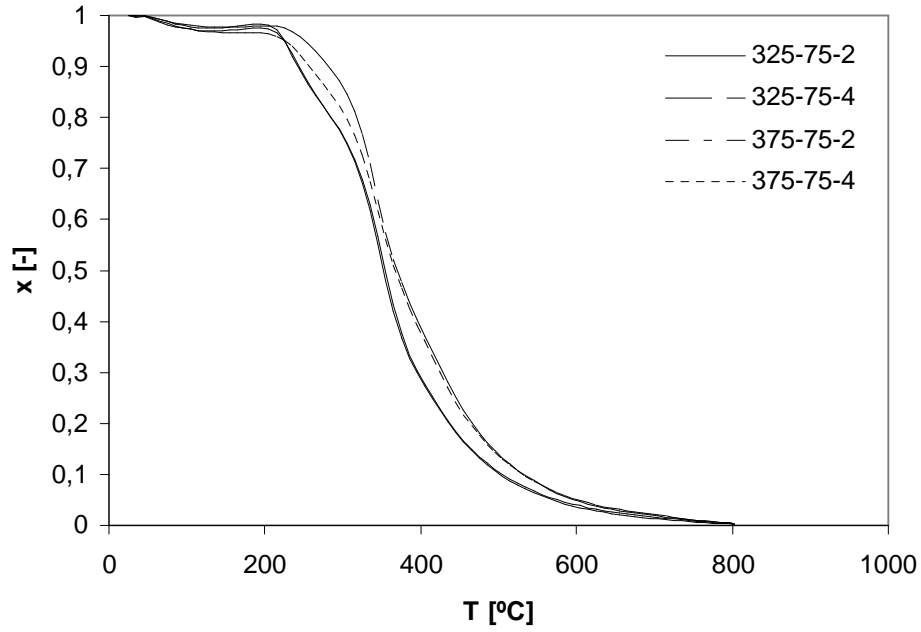


Figura 7.3. Cinética de combustión de las pizarras sometidas a extracción a 75 bar.

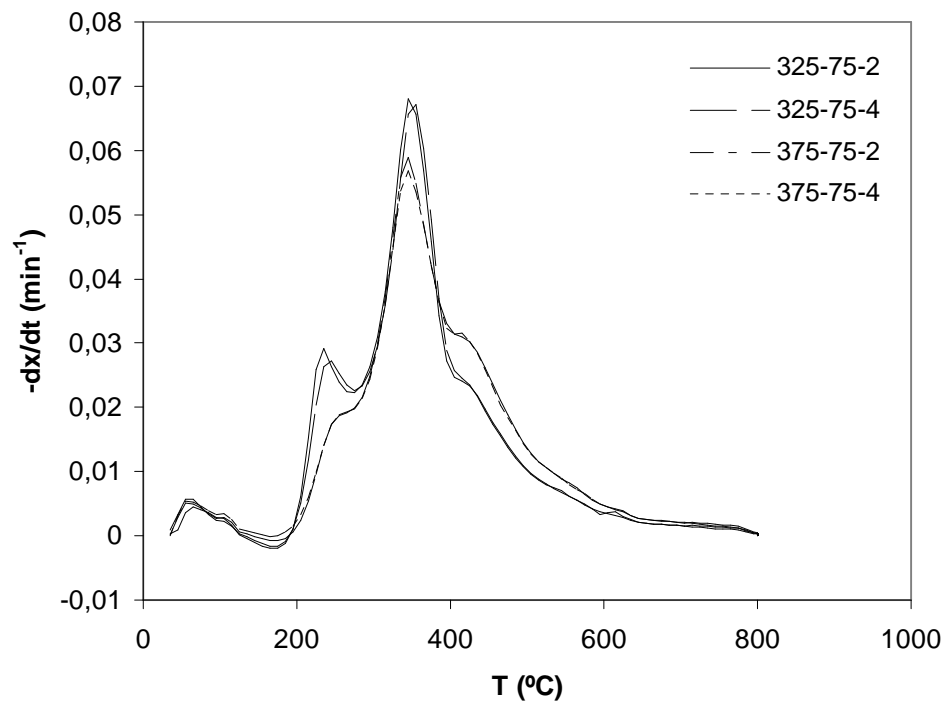


Figura 7.4. Velocidad de combustión de las pizarras sometidas a extracción a 75 bar.

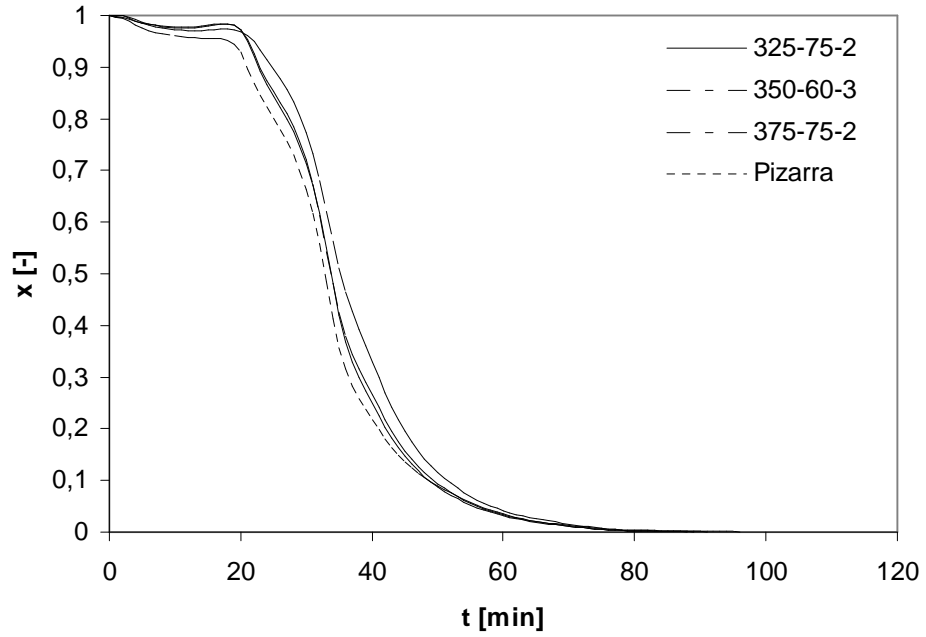


Figura 7.5. Cinética de combustión de las pizarras sometidas a extracción a diferentes temperaturas.

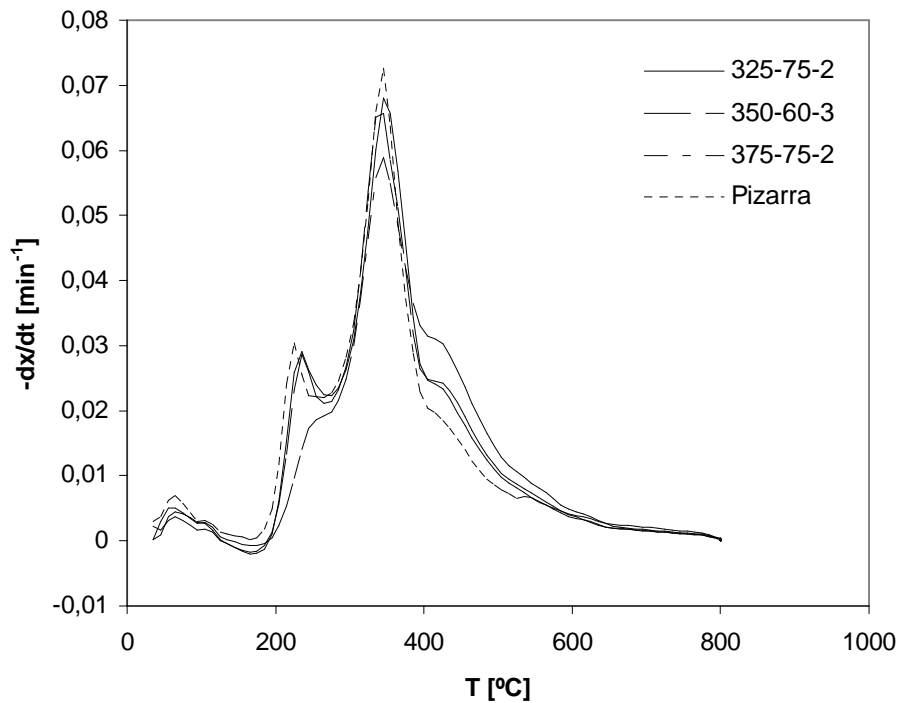


Figura 7.6. Velocidad de combustión de las pizarras sometidas a extracción a diferentes temperaturas.

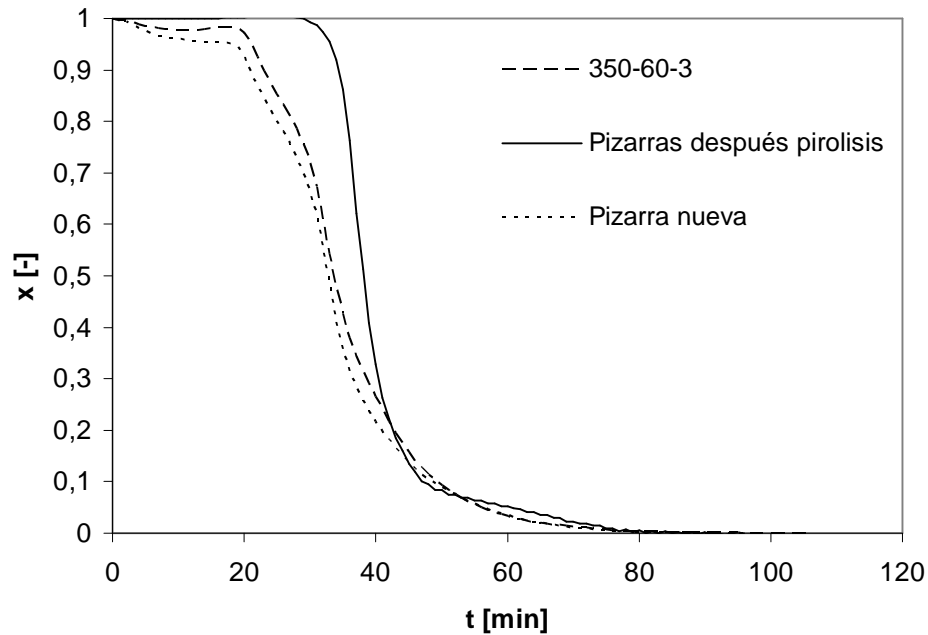


Figura 7.7. Comparación de la combustión para las pizarras nuevas, después de la extracción supercrítica y después de la pirólisis.

Las nueve muestras examinadas presentan diferentes cinéticas de descomposición, pero estas diferencias no son fácilmente apreciables a través de la representación de los datos cinéticos.

En el intervalo de temperaturas inferior a 180 °C hay una pérdida de peso que estaría asociada a la presencia de gases y otros compuestos ligeros que se liberan al aumentar la temperatura. También se observa un ligero incremento del peso de la pizarra al comienzo de la combustión. Este fenómeno estaría motivado por la adsorción del oxígeno en el mineral, el cual se desprende al aumentar la temperatura.

En el intervalo de temperaturas entre los 180°C y 600°C se produce la combustión de la mayor parte de la materia orgánica. En este intervalo se distingue la presencia de tres temperaturas críticas. Un primer máximo en la velocidad que se correspondería con la combustión de hidrocarburos ligeros presentes en la pizarra. Este máximo se atenúa en las muestras de pizarra que poseen menor contenido en materia orgánica y que por otro lado han sufrido un tratamiento más severo en la extracción supercrítica. El segundo máximo correspondería a la combustión de la mayor parte de la materia orgánica presente en la pizarra. Finalmente aparece un tercer máximo,

entre 400 °C y 450° C, que no se identifica claramente en las curvas de la velocidad de combustión ($-dx/dt$). Este tercer máximo podría asociarse a la combustión de estructuras más inertes. Durante el proceso de combustión se pueden producir de forma simultánea procesos de pirólisis que generen un residuo carbonoso menos reactivo. Estos tres puntos se pueden identificar fácilmente en las cinéticas de combustión tal y como se indica en la Figura 7.8.

La presencia de los dos primeros máximos ha sido descrita en otras pizarras bituminosas [5-7]. Incluso en el trabajo de Kök [6] se indica la existencia de pizarras con un único máximo en el proceso de combustión.

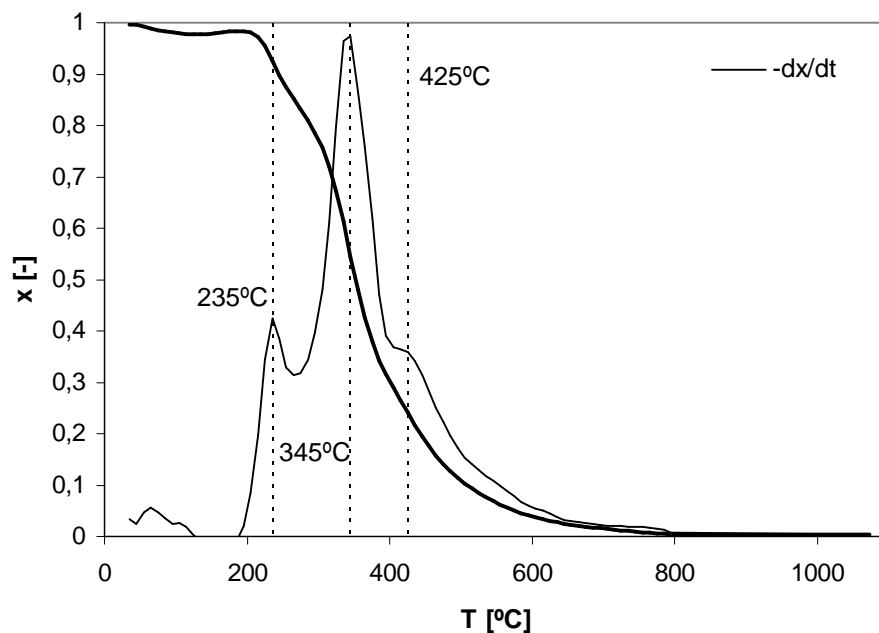


Figura 7.8. Partículas sometidas a 350-60-3. Materia orgánica restante y velocidad de combustión (escala adimensionalizada).

Finalmente en el intervalo de temperaturas por encima de 600°C se produce una menor pérdida de peso, asociada ésta a la combustión de materia orgánica residual y a alguna transformación de la materia inorgánica.

Análisis de los componentes principales (PCA).

Los datos correspondientes a las cinéticas de combustión no son fácilmente comparables a través de las figuras vistas anteriormente. Para extraer más información de los anteriores datos se va a utilizar la técnica del análisis de los componentes principales.

Se van a considerar dos matrices de datos. La primera de ellas va a recoger en filas el tipo de pizarra de acuerdo al tratamiento de extracción al que fue sometido. En las columnas se indicarán las fracciones de material que aún permanecen en la pizarra para tiempos específicos de la cinética de combustión, x para tiempos distribuidos uniformemente.

Para comparar los datos de la combustión haciendo uso de las temperaturas se va a construir una matriz, que recoge en cada fila (cada tratamiento de extracción de las pizarras) los valores de las temperaturas en las que ocurren máximos, mínimos o puntos de inflexión en las velocidades de combustión. Esta matriz aparece explicada más adelante.

La técnica de los componentes principales (PCA) constituye una forma eficiente de reducir la dimensionalidad de un conjunto de datos. A menudo dos o tres componentes principales suministran una representación adecuada de los datos, la cual se puede representar gráficamente [14].

Los datos se recogen en una matriz, \mathbf{X} , que contiene m muestras como filas y n parámetros (variables medidas experimentalmente) como columnas. Antes de obtener los componentes principales los datos de la matriz \mathbf{X} son transformados, por ejemplo utilizando un escalado,

$$x_{ij} = \frac{x_{ij} - \bar{x}_j}{\sigma_{x_j}} \quad [7-1]$$

El número de experimentos, m , es superior al número de parámetros medidos, n .

En el análisis de los componentes principales (PCA) la matriz \mathbf{X} puede ser descompuesta en vectores propios y los correspondientes

representan el 80% o más de la varianza de los datos, entonces la varianza del conjunto de datos puede considerarse descrita por sólo dos dimensiones.

Una vez que se ha completado la descomposición de \mathbf{X} puede utilizarse las columnas de \mathbf{U} para proyectar los datos originales en un espacio de menor dimensión para comparar muestras. Por ejemplo, representando \mathbf{u}_1 frente a \mathbf{u}_2 permite representar los datos presentes en \mathbf{X} en un espacio bidimensional que representa la mayor parte de la variabilidad de los datos. El examen de estos gráficos permite observar grupos de datos (clusters) asociados por alguna característica común.

La matriz de datos que corresponde a la cinética tiene 10 valores experimentales de cada cinética $x[t]$ tomados uniformemente en el tiempo y 11 tipos de pizarra. La matriz \mathbf{X} es por tanto $m = 11$ y $n = 10$. Los valores correspondientes a los dos primeros componentes principales se muestran en la Figura 7.9.

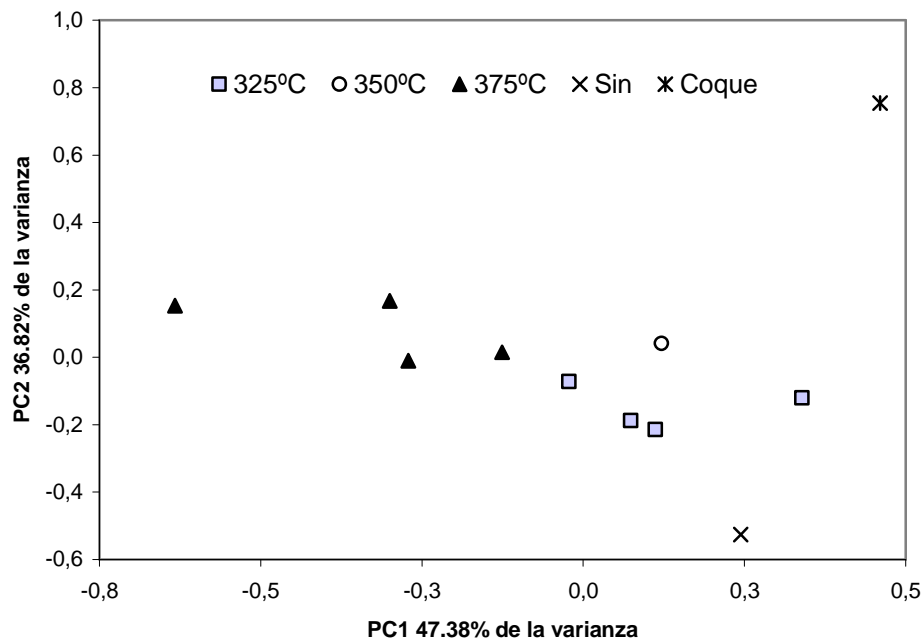


Figura. 7.9. Primeros dos componentes principales que muestran la separación entre las diferentes cinéticas de combustión.

En la Figura 7.10 se muestra la varianza acumulada para los componentes principales.

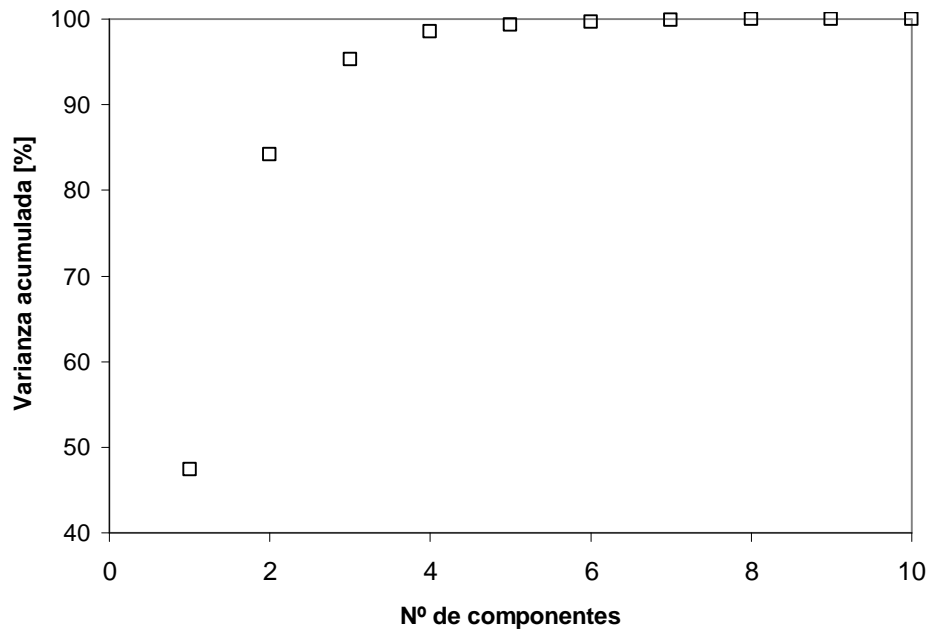


Figura 7.10. Porcentaje de la varianza de los componentes principales.

Los datos de la Figura 7.9 muestran la representación de los dos primeros componentes principales. Se observan dos grupos de datos que se asociarían al experimento correspondiente a las temperaturas 325°C y 375°C respectivamente. Como puntos aislados aparecen las temperaturas de 350°C y el mineral sin extraer y aquel sometido a pirólisis y posteriormente la materia orgánica residual (coque) a combustión. La clasificación de acuerdo con la presión no suministra grupos con características comunes. Se puede concluir de estos datos que las cinéticas de combustión se pueden clasificar de acuerdo con la temperatura de extracción a la que fue sometida la pizarra.

En la Figura 7.11 se muestra una representación tridimensional de los datos correspondientes a los tres primeros componentes principales. Se han representado al mismo tiempo los puntos en el espacio PC1-PC2. Se puede observar que esta técnica permite separar los datos correspondientes a diferentes tratamientos de temperatura en diferentes regiones en el plano PC1 – PC2.

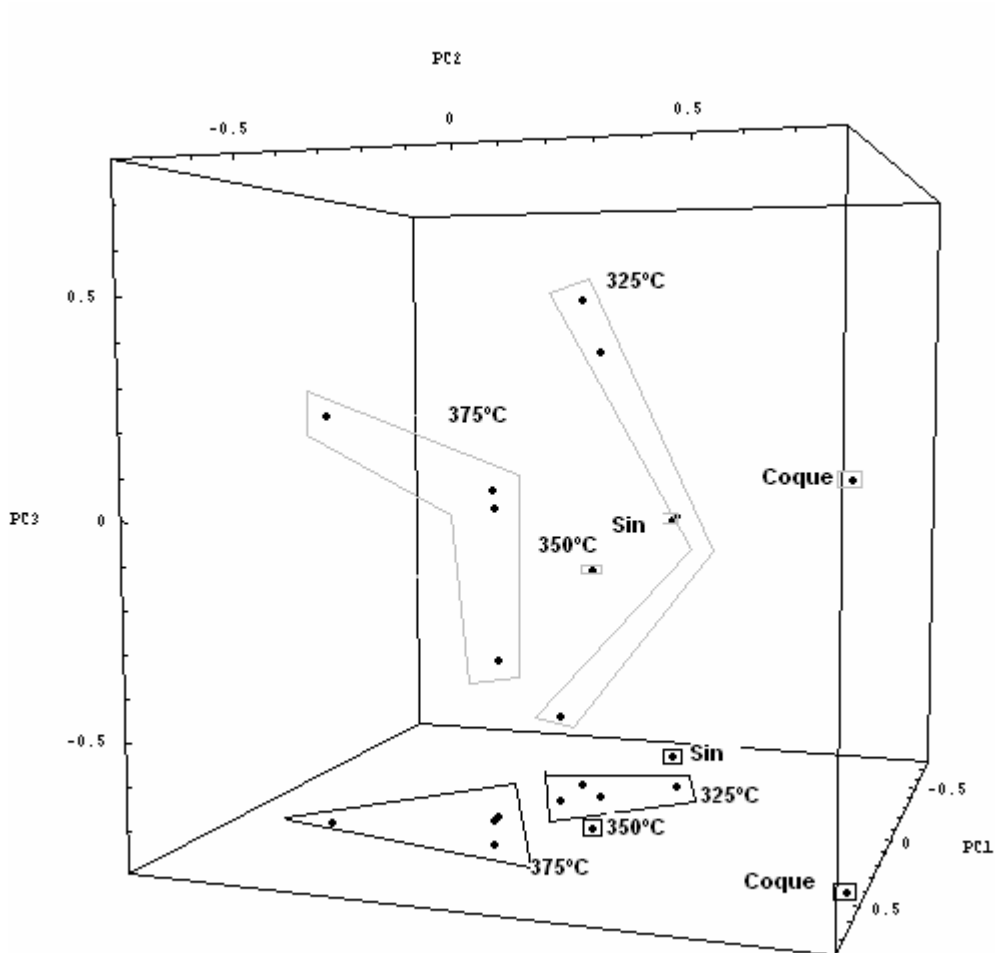


Figura 7.11. PCA para los diferentes tratamientos de las partículas utilizando la matriz de datos de las cinéticas de combustión. PC1 (50.2%), PC2 (32.5%) y PC3 (13.1%). En gris se muestran los datos en un espacio tridimensional y sobre el plano PC1-PC2 sus proyecciones.

Los datos de las cinéticas se han comparado a través de las temperaturas a las que se alcanzan los máximos en la velocidad de combustión y a través de otros parámetros importantes en la cinética. Estos parámetros fueron designados como sigue:

T_i = temperatura a la cual la velocidad de combustión se hace mínima por primera vez.

T_{x1i} = temperatura a la cual se alcanza 1% de pérdida de peso en el inicio de la combustión.

T_{slope1} = temperatura a la cual la velocidad de combustión crece con velocidad máxima..

T_{max1} = temperatura a la cual se alcanza el primer máximo de la velocidad de combustión. Se caracteriza con un la derivada primera igual a cero.

T_{min} = temperatura a la cual la velocidad de combustión decrece con velocidad máxima después del máximo T_{max1} . Se caracteriza con un mínimo en la derivada segunda.

T_{slope2} = temperatura a la cual la velocidad de combustión crece con velocidad máxima. Se ha caracterizado con un máximo en la derivada segunda.

T_{max2} = temperatura a la cual se alcanza el segundo máximo en la velocidad de combustión. Se caracteriza con la derivada primera igual a cero.

T_{slope3} = temperatura a la cual la velocidad de combustión decrece con velocidad máxima.

T_{slope4} = temperatura a la cual la velocidad de combustión decrece con velocidad máxima.

T_{x1f} = temperatura a la cual se alcanza el 99% de la pérdida de peso al final de la combustión.

La posición de estas temperaturas en el DTA se indica en la Figura 7.11 y los datos experimentales aparecen recogidos en la Tabla 7.3.

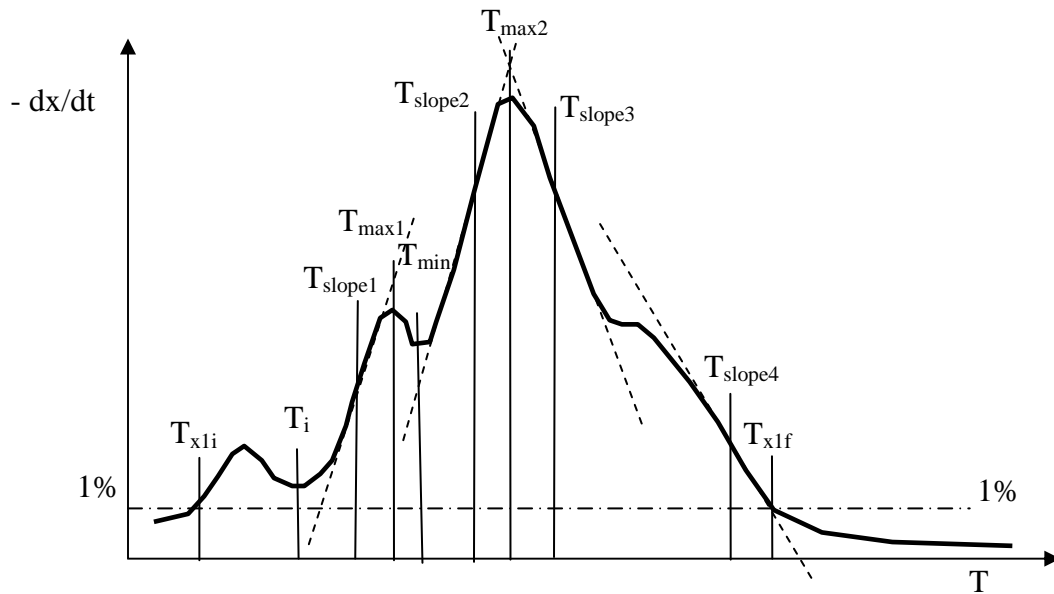


Figura 7.12. Temperaturas características en la cinética de combustión. La figura es ilustrativa.

T_{slope1} se corresponde con la temperatura de ignición del material y este valor está relacionado directamente con el grado de carbonización que presenta la materia orgánica. Aunque también depende de las condiciones de transporte de la materia y la velocidad de calentamiento. Para los experimentos realizados en el equipo de termogravimetría estas condiciones se han mantenido constantes. En la Figura 7.13 se representa la temperatura de ignición y la temperatura a la cual se alcanza la máxima velocidad de combustión (T_{max2}) como una función del rendimiento de la extracción en materia orgánica en la extracción supercrítica (R). La temperatura de ignición aumenta de forma significativa (con un 95% de confianza) al aumentar el rendimiento de la extracción. Esto implica que el kerogeno residual de las pizarras tiende a reducir la cantidad de volátiles presentes y estos son más inertes a la hora de entrar en combustión. Sin embargo, la temperatura del máximo de combustión permanece constante,

no se ha encontrado una dependencia significativa (con un 95% de confianza) con respecto al rendimiento de la extracción. Esto implicaría que en el mineral se encuentra una fracción de materia orgánica que no cambia sus propiedades de reactividad durante en la combustión.

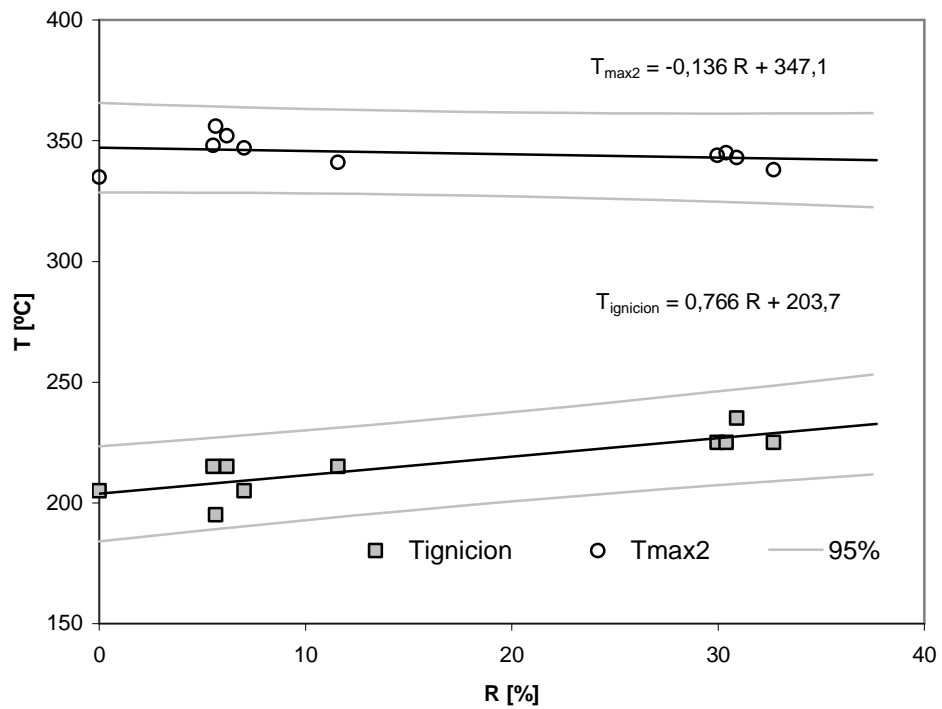


Figura 7.13. Temperatura de ignición y temperatura a la que se alcanza el máximo en la cinética de combustión.

Tabla 7.3. Temperaturas características de la cinética de combustión.

	Muestras									
Parámetros	325-45-2	325-454	325-75-2	325-75-4	350-60-3	375-45-2	375-45-4	375-75-2	375-75-4	Pizarra
Ti (°C)	175	172	165	172	165	155	145	135	165	165
Tslope1 (°C)	195	205	215	215	215	235	225	225	225	205
Tx1f (°C)	218	208	209	213	211	239	225	226	225	203
Tmax1 (°C)	251	232	236	244	238	265	265	265	265	225
Tmin (°C)	265	245	245	255	245	265	265	265	265	235
Tslope2 (°C)	335	325	325	335	325	325	325	325	325	325
Tmax2 (°C)	356	347	348	352	341	343	338	344	345	335
Tslope3 (°C)	385	365	375	375	375	355	375	365	375	365
Tslope4 (°C)	445	445	445	445	455	465	465	445	455	455
Tx1f (°C)	503	499	503	502	509	539	538	532	532	481

Los datos de los componentes principales de la matriz correspondiente a la Tabla 7.3 se muestran en la Figura 7.14. La figura muestra la existencia de dos grupos de datos asociados a dos niveles de temperatura: 375°C y 325°C. La combustión a 350 °C aparece próxima al grupo de datos correspondientes a 325°C.

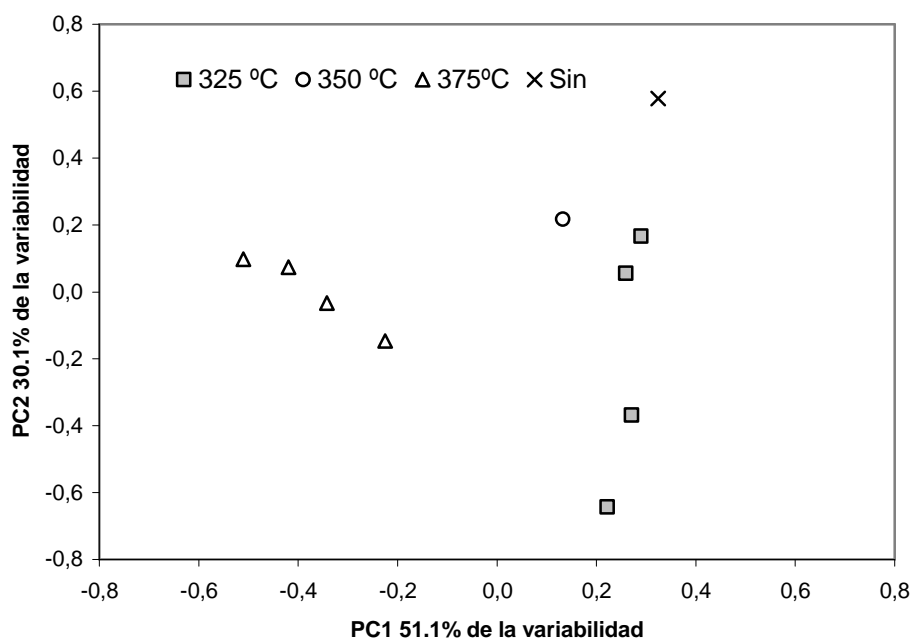


Figura 7.14. Primeros dos componentes principales que muestran la separación entre las diferentes cinéticas de combustión.

Los resultados de la Figura 7.14 confirman los obtenidos en la Figura 7.9 en los que se utilizaron los valores de las fracciones extraídas a tiempos específicos. El análisis de los componentes principales de dos matrices con diferentes variables provenientes de las mismas muestras de pizarra permite clasificar las diferencias encontradas en las cinéticas de combustión de acuerdo a la temperatura de extracción supercrítica.

En la Figura 7.15 se muestra una representación de los tres primeros componentes principales, PC1-PC2-PC3, así como de la proyección PC1-PC2.

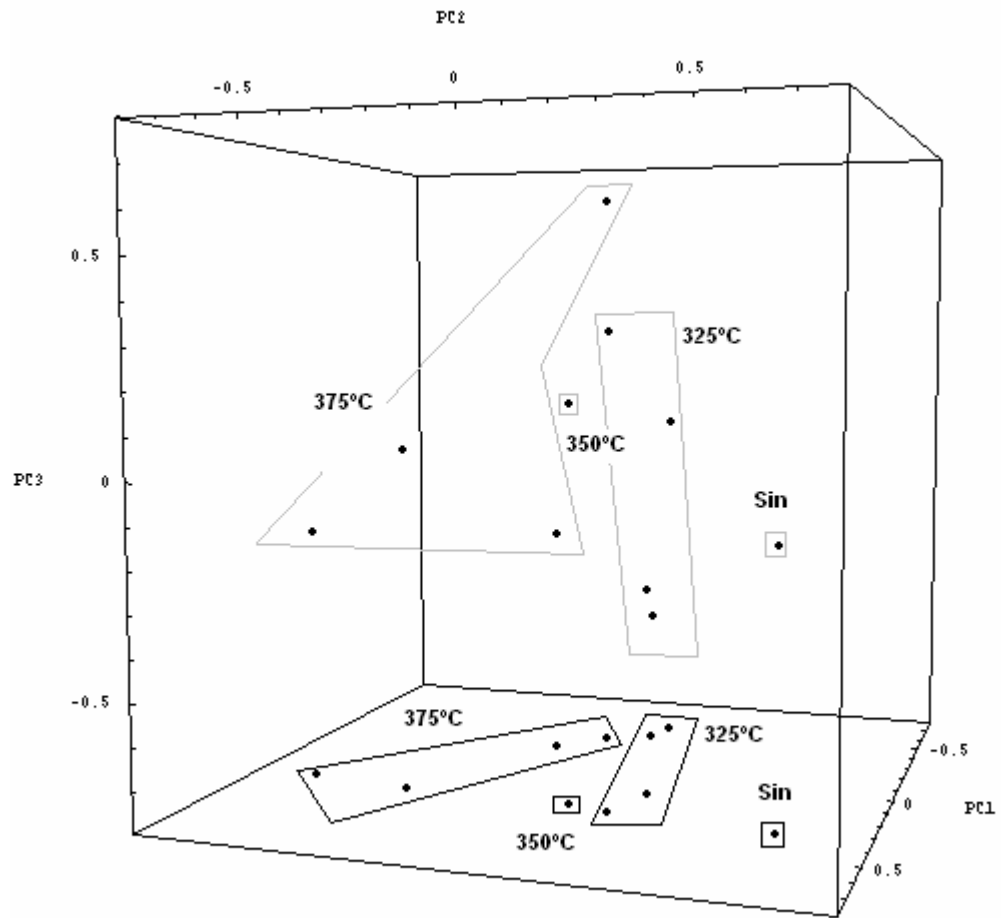


Figura 7.15. PCA para los diferentes tratamientos de las partículas utilizando la matriz de datos de las temperaturas. PC1 (51.1%), PC2 (30.1%) y PC3 (7.9%). En gris representación de los tres componentes principales y en negro su proyección.

A fin de comparar el efecto de las condiciones de extracción supercrítica se han considerado tres fracciones de materia orgánica en las pizarras: gases liberados a baja temperatura, Δx_{gas} , materia orgánica volátil, $\Delta x_{\text{volátil}}$ y residuo carbonoso, $\Delta x_{\text{residuo}}$. Estas fracciones se han determinado a las temperaturas que se indican en la Figura 7.16. Las fracciones correspondientes a cada experimento se han comparado con las que se obtienen de la combustión del mineral inicial.

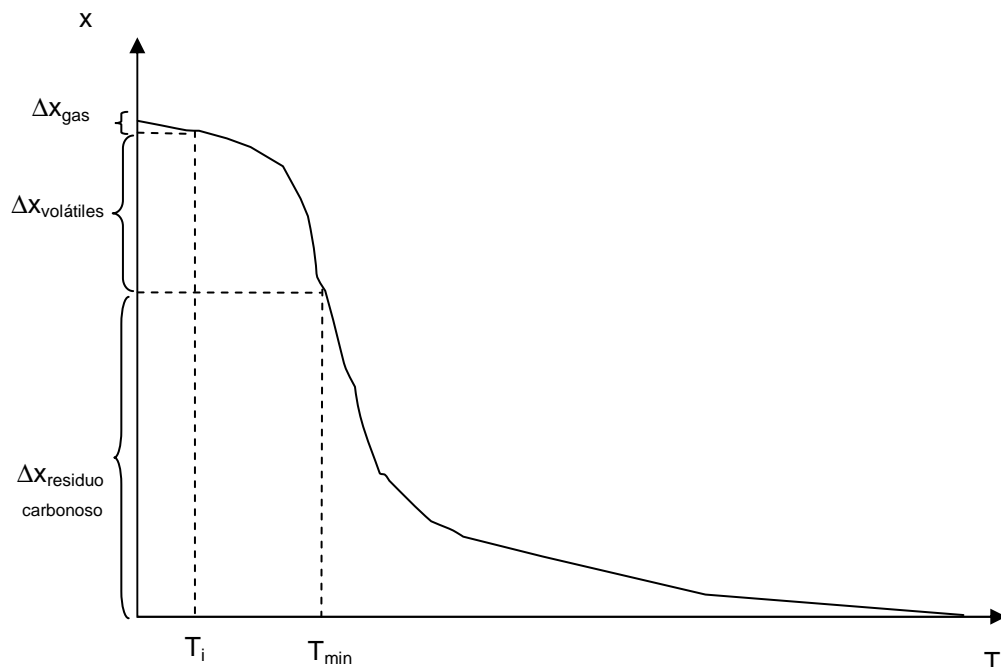


Figura 7.16. Fracciones de la combustión correspondiente a los gases, volátiles y residuo carbonoso.

Se va a definir una fracción de incremento, f , con respecto al mineral inicial para la cantidad gases, de volátiles y residuo presentes en las pizarras. Los valores se han calculado utilizando las siguientes expresiones

$$f_{gas} = \frac{(\Delta x_{gas})_{extracción}}{(\Delta x_{gas})_{pizarra}} \quad [6-4]$$

$$f_{volátiles} = \frac{(\Delta x_{volátiles})_{extracción}}{(\Delta x_{volátiles})_{pizarra}} \quad [6-5]$$

$$f_{residuo} = \frac{(\Delta x_{residuo})_{extracción}}{(\Delta x_{residuo})_{pizarra}} \quad [6-6]$$

Los valores experimentales se indican en la Figura 7.17 y 7.18. Se observa que la composición de la fracción correspondiente a gases aumenta al aumentar el rendimiento de la extracción supercrítica. Este fenómeno puede ser debido a la mayor superficie específica que presenta el mineral y que permite adsorber más compuestos en su estructura. La temperatura del proceso de extracción afecta de forma lineal al rendimiento de la extracción. Es por ello por lo que se observa un comportamiento análogo en las Figuras 7.17 y 7.18.

La fracción de compuestos volátiles disminuye al aumentar la temperatura de extracción de las partículas con respecto al mineral original. Esto implica que estos compuestos se extraen de forma mayoritaria en la extracción supercrítica. Aunque es más probable un mecanismo de degradación de la materia orgánica durante la extracción supercrítica para generar compuestos ligeros. Por el contrario, la materia orgánica residual va a aumentar en comparación con la cantidad presente en el mineral original. Este comportamiento se explicaría por las reacciones de ruptura y reorganización que ocurren durante la extracción supercrítica. Temperaturas de extracción más altas generan mayor porcentaje de residuo carbonoso en relación con el que presentan las pizarras originales.

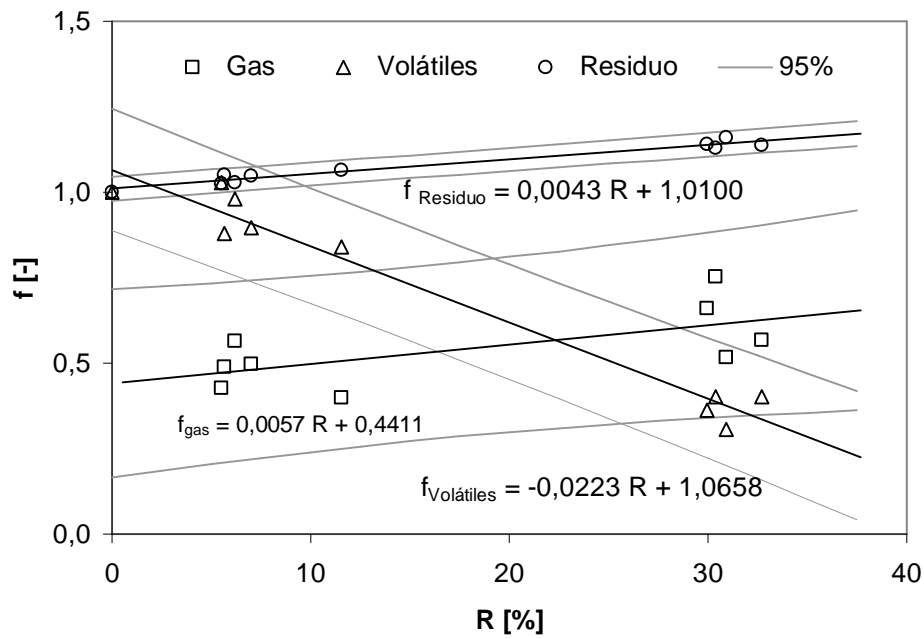


Figura 7.17. Efecto del rendimiento de la extracción sobre el cambio de composición de las pizarras bituminosas.

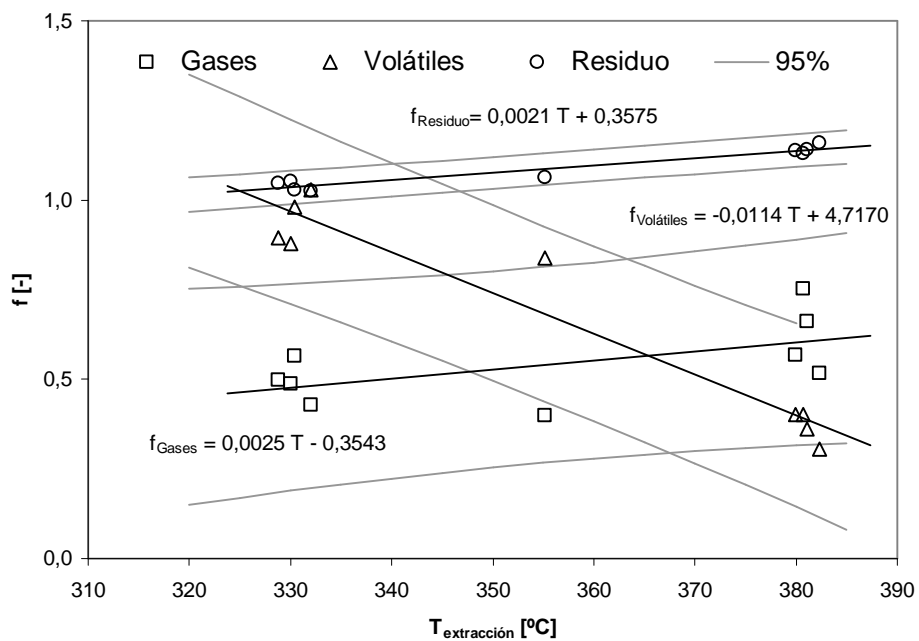


Figura 7.18. Efecto de la temperatura de tratamiento sobre la evolución de los gases, volátiles y residuo.

Análisis de las energías de activación de las cinéticas de combustión.

Para analizar las cinéticas de combustión se va a considerar un modelo generalizado de orden n, que es ampliamente utilizado para representar los procesos de degradación térmica de sólidos [8,9].

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \cdot (1-\alpha)^n \quad [7-7]$$

En dónde $\alpha = 1-x$ es la fracción de materia orgánica perdida por el mineral, E_a es la energía de activación y A es el factor de frecuencia.

Para una operación no isotérmica ocurre que la velocidad de calentamiento viene dada por

$$\frac{dT}{dt} = \beta \quad [7-8]$$

por tanto se puede reordenar la ecuación [7-7] para dar

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{d\alpha}{dT} \frac{dT}{dt} \quad [7-9]$$

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{1}{\beta} \cdot A \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \cdot (1-\alpha)^n \quad [7-10]$$

Reordenando la ecuación [7-10] y tomando logaritmos,

$$\ln\left(\beta \cdot \frac{d\alpha}{dT}\right) = \ln(A) - \frac{E_a}{R} \frac{1}{T} + n \cdot \ln(1-\alpha) \quad [7-11]$$

en dónde aparecen los tres parámetros de la cinética como una ecuación lineal. Sin embargo, debe calcularse numéricamente el valor de la derivada de la conversión frente a la temperatura. Los valores de los coeficientes correspondientes al modelo se indican en la Tabla 7.3 y se han obtenido minimizando el cuadrado de los residuos (SSR),

$$SSR = f(A, E_a, n) = \sum_{i=1}^n (y_{\text{exp}} - y_{\text{predicha}})^2 \quad [7-12]$$

Como medida del ajuste a los datos se va a utilizar el valor de la desviación media de las distancias absolutas (AAD),

$$AAD[\%] = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n 100 \cdot \left| \frac{y_{\text{exp}_i} - y_{\text{predicha}_i}}{y_{\text{exp}_i}} \right| \quad [7-13]$$

En la Figura 7.18 y 7.19 se muestran los resultados del ajuste para un experimento a baja y otro a alta temperatura. Los valores obtenidos para el resto de los experimentos son análogos.

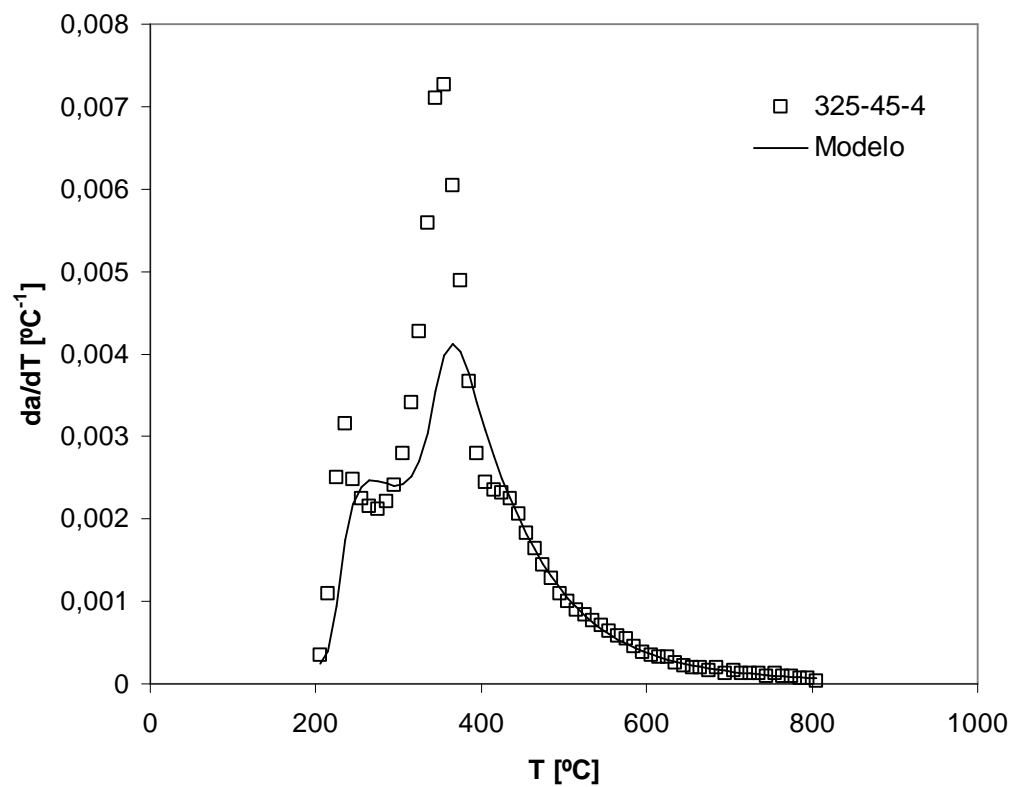


Figura 7.19. Resultados experimentales y modelo de orden n para baja temperatura.

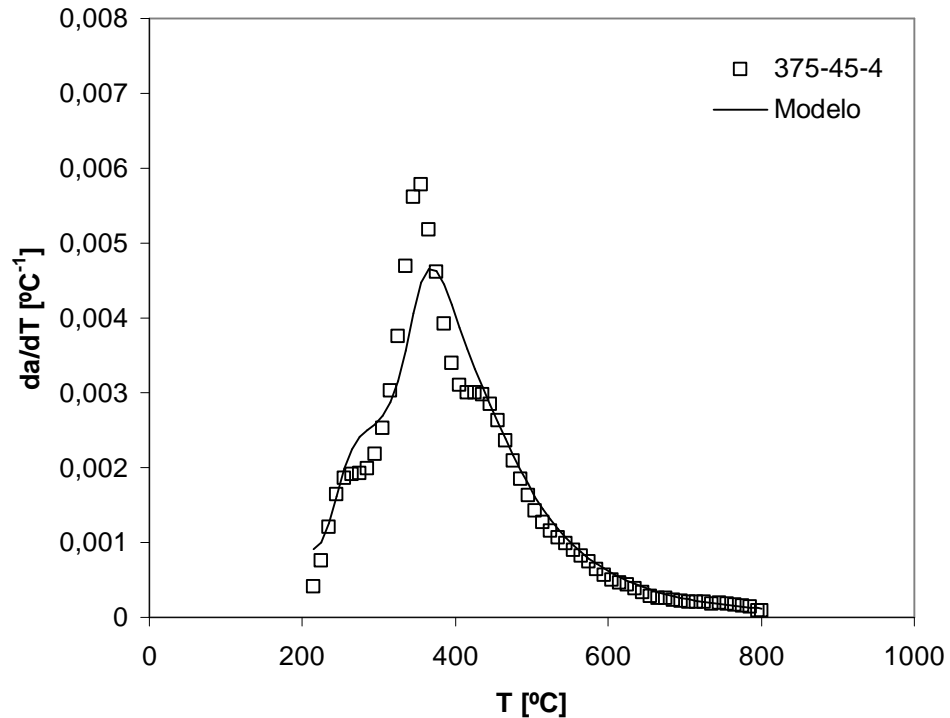


Figura 7.20. Resultados experimentales y modelo de orden n para un experimento a alta temperatura.

El modelo predice sólo dos de los máximos en la curvas de velocidad de combustión. El tercero de los máximos, a alta temperatura, no es predicho por el modelo. Los datos experimentales utilizados para el ajuste corresponden a aquellos obtenidos a temperaturas superiores a 200°C .

En las Figuras 7.21, 7.22 y 7.23 se muestra la dependencia de los parámetros de la cinética de combustión con el rendimiento de la extracción. Los órdenes de reacción disminuyen al aumentar la materia orgánica extraída. Sin embargo, las energías de activación permanecen constantes con un valor aproximado de 68 kJ/mol . Estos valores se encuentran en el orden de magnitud predicho por otros autores para la combustión [5-7]. El factor de frecuencia aumenta al aumentar el rendimiento de la extracción sin encontrarse una explicación satisfactoria para este comportamiento.

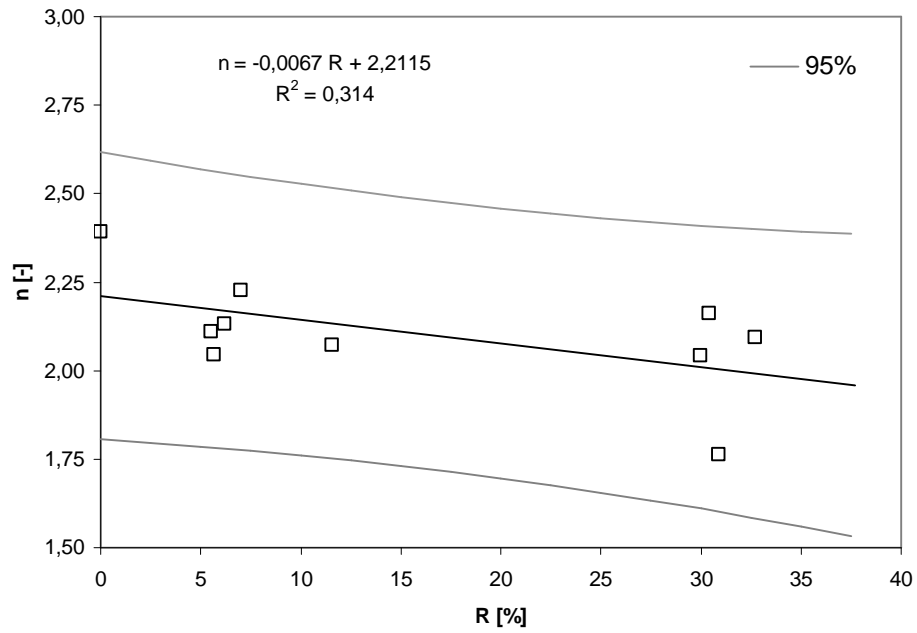


Figura 7.21. Relación entre el orden de reacción y el rendimiento de la extracción supercrítica.

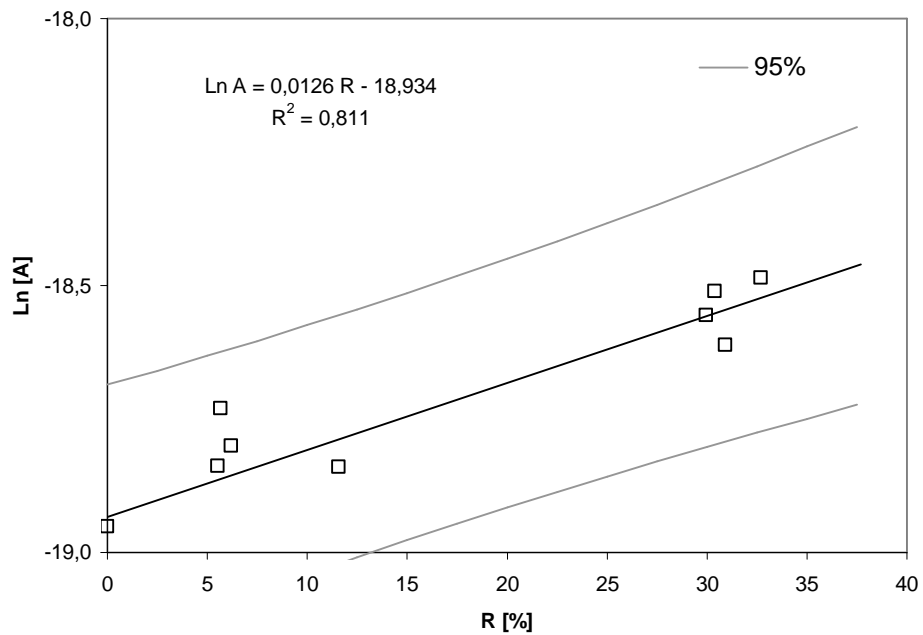


Figura 7.22. Dependencia entre el logaritmo del factor de frecuencia y el rendimiento de la extracción supercrítica.

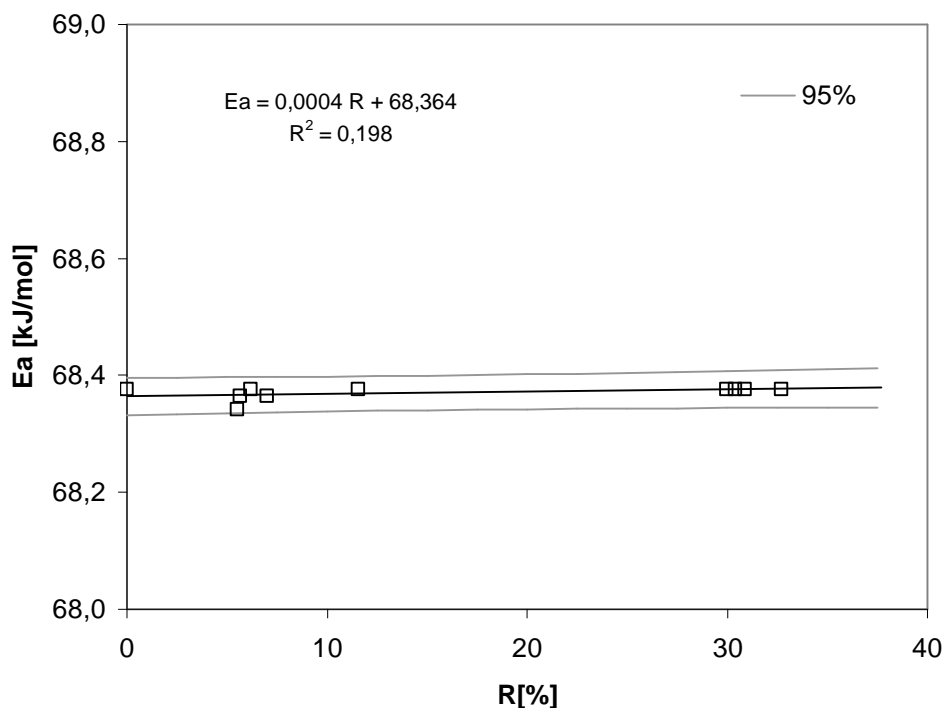


Figura 7.23. Energía de activación como una función del rendimiento de la extracción supercrítica.

Tabla 7.4. Coeficientes asociados al modelo de reacción de orden n.

Experimento	$10^9 A$ [min^{-1}]	E_a [kJ/mol]	n [-]	AAD [%]
325-45-2	7,34	68,364	2,04	25,06
325-45-4	5,56	68,364	2,23	33,7
325-75-2	6,59	68,341	2,11	20,52
325-75-4	6,84	68,376	2,13	11,18
350-60-3	6,57	68,376	2,07	17,59
375-45-2	8,26	68,376	1,76	13,86
375-45-4	9,37	68,376	2,10	13,74
375-75-2	8,73	68,376	2,04	15,01
375-75-4	9,13	68,376	2,16	17,39
Pizarra	5,88	68,376	2,39	21,34

Distribución de energías de activación.

Las energías de activación de cada reacción que ocurre en la combustión pueden ser atribuidas a diferentes mecanismos de reacción. Por ello, se propone para la combustión un modelo de reacción basado en una distribución de energías de activación. El mecanismo de combustión de las pizarras resulta muy complejo y puede consistir en una pirólisis y en una combustión simultánea.

Suponiendo una cinética de orden $n = 1$, la ecuación [7-11] se transforma en la siguiente expresión,

$$\ln \left(\frac{\beta \cdot \frac{d\alpha}{dT}}{(1-\alpha)} \right) = \ln(A) - \frac{E_a}{R} \frac{1}{T} \quad [7-14]$$

tanto A como E_a se pueden considerar como una función de la fracción de materia orgánica quemada, α .

$$E_a = E_a(\alpha) \quad [7-15]$$

$$A = A(\alpha) \quad [7-16]$$

La función de distribución de energías de activación se puede calcular si se conoce $E_a(\alpha)$.

Considerando los datos experimentales se puede calcular la distribución de energías de activación considerando dos temperaturas consecutivas i e $i+1$ a partir de la ecuación [7-14] y considerar para este intervalo un valor constante para A y E_a .

$$\left. \ln \left(\frac{\beta \cdot \frac{d\alpha}{dT}}{1-\alpha} \right) \right|_i = \ln(A) - \frac{E_a}{R} \frac{1}{T_i} \quad [7-17]$$

$$\left. \ln \left(\frac{\beta \cdot \frac{d\alpha}{dT}}{1-\alpha} \right) \right|_{i+1} = \ln(A) - \frac{E_a}{R} \frac{1}{T_{i+1}} \quad [7-18]$$

para el intervalo anterior la conversión para esa energía de activación viene dada por la siguiente expresión

$$\Delta\alpha_{i+1} = \alpha_{i+1} - \alpha_i \quad [7-19]$$

A partir de estos dos puntos experimentales, i e $i+1$, se puede calcular el valor de la energía de activación y el factor de frecuencia en el intervalo experimental,

$$\left. \frac{E_a}{R} \right|_{i+1} = - \frac{\left. \ln \left(\frac{\beta \cdot \frac{d\alpha}{dT}}{1-\alpha} \right) \right|_{i+1} - \left. \ln \left(\frac{\beta \cdot \frac{d\alpha}{dT}}{1-\alpha} \right) \right|_i}{\frac{1}{T_{i+1}} - \frac{1}{T_i}} \quad [7-20]$$

$$\ln(A)_{i+1} = \ln \left(\frac{\beta \cdot \frac{d\alpha}{dT}}{(1-\alpha)} \right)_{i+1} + \frac{E_a}{R} \frac{1}{T_{i+1}} \quad [7-21]$$

Utilizando las ecuaciones [7-20] y [7-21] se puede construir la siguiente expresión para la fracción que se ha quemado,

$$\alpha = \int_{-\infty}^{E_a} \alpha(E_a) \cdot dE_a \quad [7-22]$$

La función de distribución de energías de activación $E(E_a)$ se obtendrá diferenciando los datos obtenidos con la ecuación [7-22],

$$E(E_a) = \frac{d\alpha}{dE_a} \quad [7-23]$$

Se va a utilizar una distribución normal con energía de activación media E_{a0} y varianza σ .

$$E(E_a) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp \left[\frac{-(E_a - E_{a0})^2}{2\sigma^2} \right] \quad [7-24]$$

Cuanto más pequeño sea el valor de σ tanto más se aproximará la reacción a una reacción con una sola etapa.

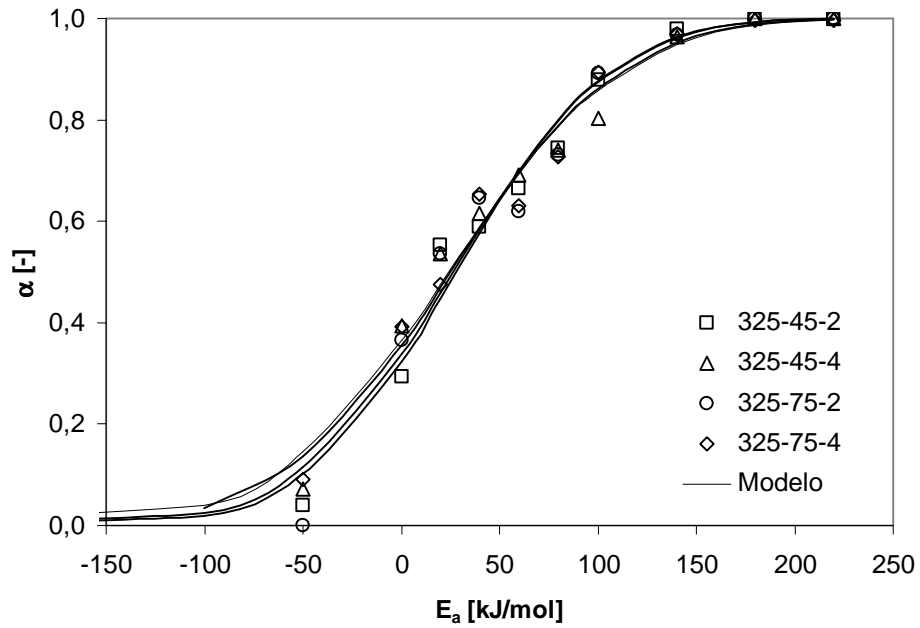
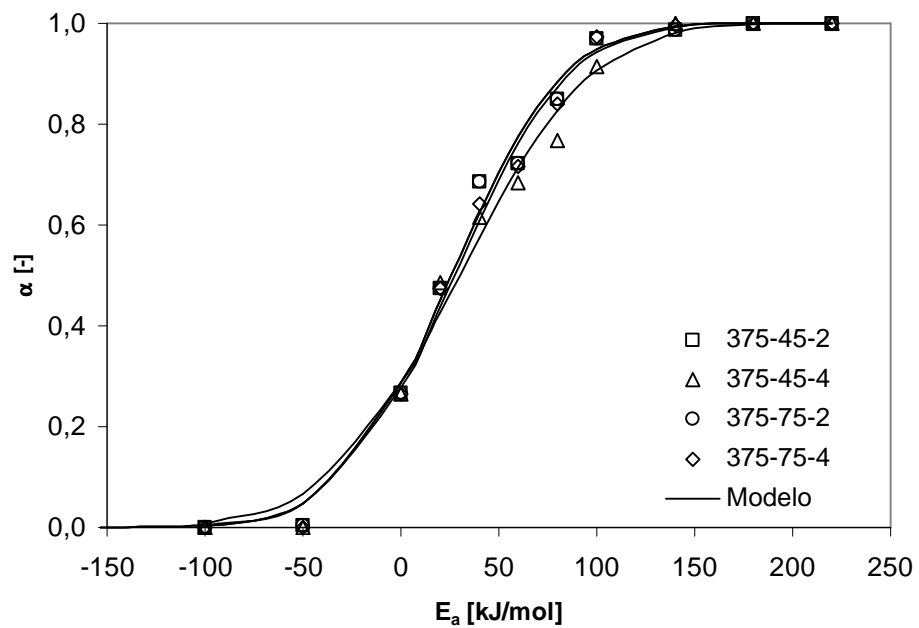
La ecuación [7-24] puede ser integrada para obtener la fracción que se ha quemado,

$$\alpha_{normal} = \int_{-\infty}^{E_a} \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{(E_a - E_{ao})^2}{2\sigma^2}\right] \cdot dE_a \quad [7-25]$$

Los datos experimentales se pueden ajustar utilizando una regresión de mínimos cuadrados (SSR) para obtener los parámetros del modelo de distribución normal.

$$SSR = \alpha(E_a, \sigma) = \sum_{i=1}^n (\alpha_{exp} - \alpha_{predicha})^2 \quad [7-26]$$

Las energías de activación obtenidas se han dividido en fracciones comprendidas entre -400 kJ/mol y 400 kJ/mol con incrementos que dependen del número de datos presentes en el intervalo. En la Figura 7.24 y 7.25 se muestran los valores experimentales y los del modelo de distribución normal para los experimentos.

Figura 7.24 Energía de activación para orden $n = 1$. Temperaturas bajas.Figura 7.25. Energía de activación para orden $n = 1$. Temperaturas altas.

Los datos experimentales ajustan mejor al modelo a altas energías de activación. A bajas energías de activación el modelo normal no ajusta de forma satisfactoria con errores relativos en torno al 40%.

En la Figura 7.26 se comparan los datos de las energías de activación para pizarras con diferentes tratamientos. La combustión del coque residual en la pizarra después de la pirólisis presente una energía de activación mucho más alta y con una mayor dispersión en los datos.

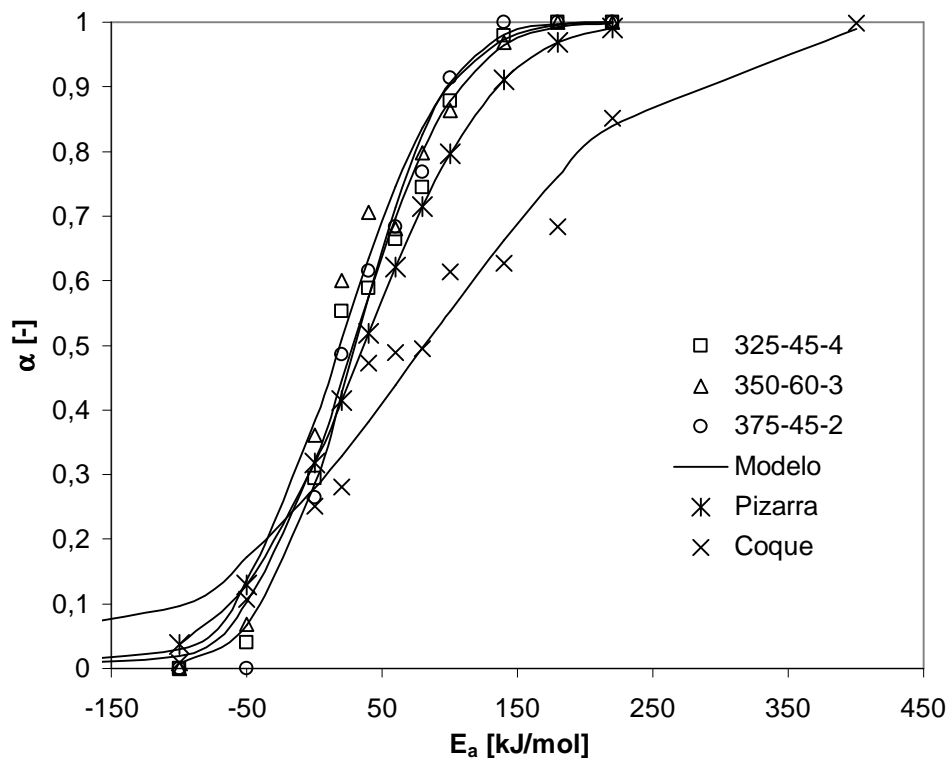


Figura 7.26. Energías de activación $n = 1$.

En la Tabla 7.5 se muestran los valores obtenidos para el ajuste de mínimos cuadrados. Se indica también el valor de la desviación media del modelo propuesto. Los valores experimentales de la energía de activación media están comprendidos entre 15 y 40 kJ/mol. Estos valores se encuentran en el intervalo de valores obtenidos para las pizarras bituminosas y carbones por otros autores [5-7].

Tabla 7.5. Parámetros para el modelo de distribución de energía de activación normal, $n = 1$.

Experimento	E_a [kJ/mol]	σ [kJ/mol]	AAD [%]
325-45-2	28.30	61.67	4.17
325-45-4	24.25	70.54	3.58
325-75-2	25.05	67.45	5.17
325-75-4	25.27	68.42	7.92
350-60-3	18.51	62.61	4.70
375-45-2	29.90	53.29	3.86
375-45-4	22.59	46.93	2.30
375-75-2	25.58	45.49	2.84
375-75-4	27.18	46.27	2.65
Pizarra	36.44	76.73	4.95
Coque	81.54	139.11	12.37

En la Figura 7.27 se representa la energía de activación media como una función del rendimiento de la extracción supercrítica. La energía de activación presenta un valor constante sin observarse dependencia con el rendimiento de extracción. Sin embargo, la varianza de las energías de activación disminuye al aumentar el rendimiento de la extracción. Esto implicaría que el número de reacciones que ocurren en la combustión disminuye por que disminuye la diversidad de las energías de activación. Obsérvese que en las gráficas de las velocidades de reacción ($-dx/dt$) los picos primero y tercero aparecen más atenuados a altas temperaturas. Al mismo tiempo la fracción de volátiles se ve reducida hasta el 30% de la original al aumentar el grado de extracción, mientras que la cantidad de residuo carbonoso permanece prácticamente constante.

El orden de reacción obtenido para el modelo de cinética generalizado se puede relacionar con la desviación de las energías de activación: ambos disminuyen al aumentar el rendimiento de la extracción, por lo que ambos

tendrían en cuenta el cambio en las características de las pizarras bituminosas al modificarse el rendimiento de la extracción.

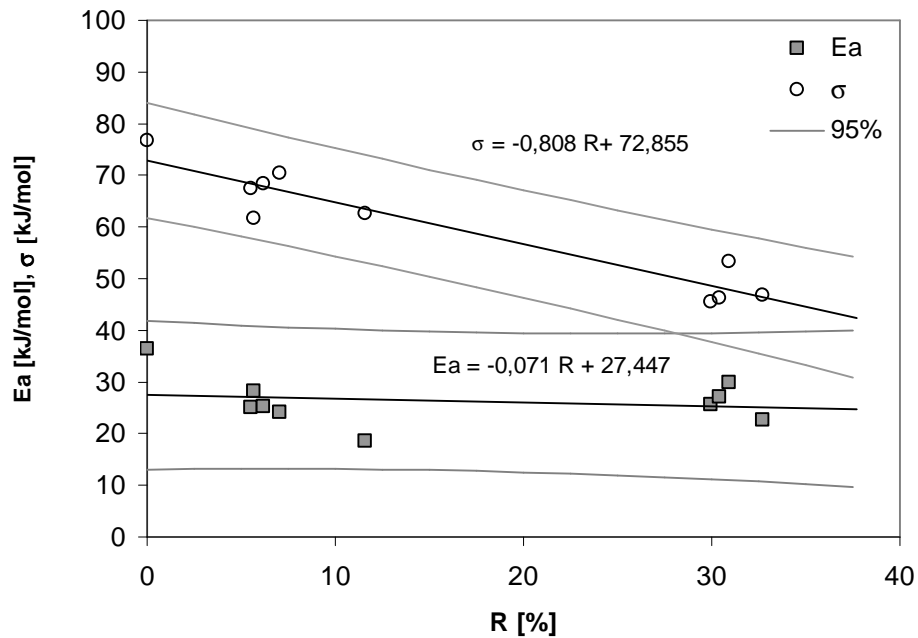


Figura 7.27. Energía de activación media y desviación de las energías de activación como una función del rendimiento de la extracción.

En las Figuras 7.28 y 7.29 se muestra la dependencia entre el factor de frecuencia y la energía de activación para las pizarras sometidas a baja y alta temperatura respectivamente. En ambos casos se observa una dependencia lineal del tipo $\ln A = a + b E_a$. Esta dependencia ha sido descrita por varios autores para el caso de procesos de pirólisis [9]. Para los datos correspondientes a alta temperatura los resultados experimentales muestran una bifurcación al aumentar las energías de activación. No se ha encontrado una justificación satisfactoria para este comportamiento.

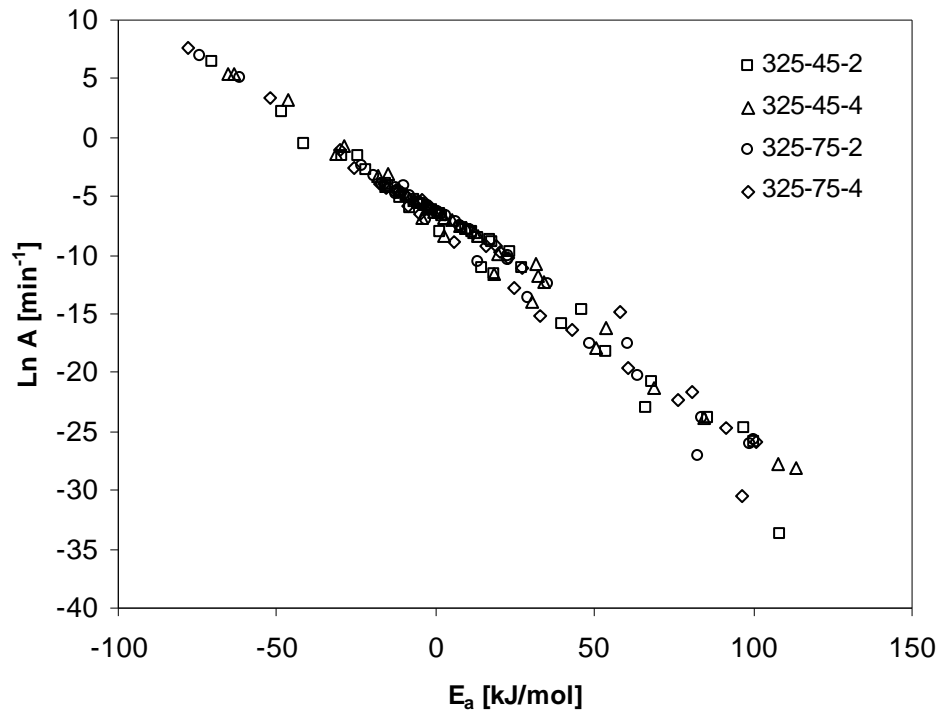


Figura 7.28. Factor de frecuencia como una función de la energía de activación.

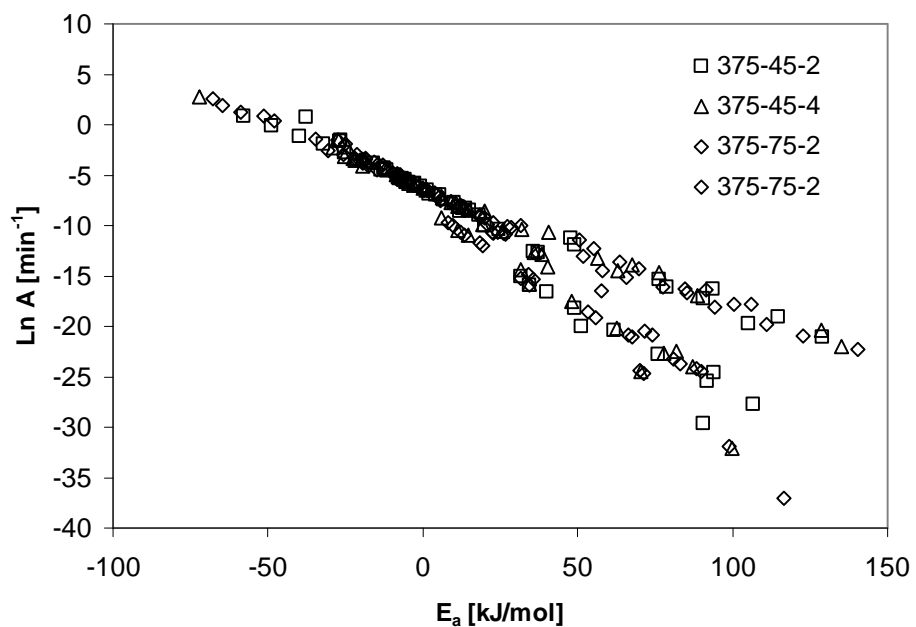


Figura 7.29. Factor de frecuencia como una función de la energía de activación. Temperaturas de extracción altas.

Los valores obtenidos para las energías de activación se encuentran en el intervalo obtenido por otros autores para diferentes materiales orgánicos. Altun y otros [15] estudiaron la combustión con aire de asfaltita obteniendo energías de activación aparentes comprendidas entre 45 y 50 kJ/mol y alcanzándose la máxima velocidad de combustión entre 440 y 450°C. La combustión del coque procedente de neumáticos de automóvil genera valores para la energía de activación de la combustión entre 145 y 240 kJ/mol [16]. Font [17] propuso para la combustión de los lodos de depuradora un modelo basado en una pirólisis oxidativa, el proceso transcurre de acuerdo a dos etapas primero una pirólisis y después una combustión. Para esta segunda etapa obtuvo una energía de activación de 144 kJ/mol.

7.4. Conclusiones.

El proceso de extracción supercrítica de las pizarras bituminosas genera un residuo carbonoso en el mineral que puede aprovecharse por combustión.

La caracterización de las pizarras bituminosas por medio de la combustión y la técnica de los componentes principales permite clasificarlas en dos grupos de acuerdo con la temperatura. Por un lado aquellas partículas que se han tratado a alta temperatura (375°C) y aquellas tratadas a baja temperatura (375°C). Por su parte la presión de extracción no produjo un efecto significativo en las pizarras.

La reactividad de las pizarras, medida esta con la temperatura de ignición, disminuye al aumentar el rendimiento de extracción. Los valores se encuentran comprendidos entre 200 °C y 230°C.

La combustión de las pizarras genera tres máximos en la velocidad de combustión. Estos máximos se corresponden con tres posibles etapas en el proceso de combustión: la combustión de los volátiles (220°C - 270°C), la combustión del residuo carbonoso (320 - 380°C) y un proceso final de combustión de un material orgánico más inerte (400 - 430°C).

El ajuste de los datos de combustión a un modelo de combustión generalizado de orden n proporciona energías de activación aproximadamente constantes y con un valor de 68 kJ/mol. Los órdenes de reacción están comprendidos entre 1.8 y 2.4. Estos valores disminuyen al aumentar el rendimiento obtenido para la extracción de las pizarras bituminosas.

De forma paralela se ha considerado una reacción de primer orden y se ha calculado la distribución de energías de activación. Se ha considerado una distribución normal para la distribución de energías de activación. Los valores medios de las energías de activación permanecen constantes con un valor aproximado de 26 kJ/mol, pero los valores de las varianzas disminuyen al aumentar el rendimiento del proceso de extracción.

El futuro trabajo en este apartado estará encaminado a determinar las características térmicas de los procesos que ocurren en la combustión. Deberá realizarse un análisis calorimétrico (DSC, Differential Scanning Calorimetry) para determinar los procesos exotérmicos o endotérmicos que se producen. Asimismo se deberá determinar el poder calorífico del mineral para poder analizar su uso potencial en equipos de combustión.

Se realizarán experimentos en las mismas condiciones con aire para determinar la reactividad de la pizarra.

Agradecimientos.

Al Profesor Vicente Rives del Departamento de Química Inorgánica de la Universidad de Salamanca por permitir el uso del equipo de termogravimetría.

7.5 Bibliografía.

7-[1] T. Ozawa. "Thermal análisis – review and prospect". Thermochemica Acta 355 (2000) 35-42.

7-[2] M. Stenseng, A. Zolin, R. Cenni, F. Frandsen, A. Jensen and K. Dam-Johansen. "Thermal Analysis in Combustion Research". *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* ,64, (2001), 1325 – 1334.

7-[3] M.V. Kök. "Thermal Analysis Applications in Fossil Fuel Science: Literature Survey". *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 68 (2002) 1061-1077.

7-[4] Hanzade Haykiri-Açma, Aysegül Ersoy-Meriçboyu, Sadriye Küçükbayrak. "Combustion reactivity of different rank coals". *Energy Conversion and Management* 43 (2002) 459-465.

7-[5] M. V. Kök, M. R. Pamir. "Comparative pyrolysis and combustion kinetics of oil shales". *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 55 (2000) 185-194.

7-[6] M. V. Kök, M. R. Pamir. "ASTM kinetics for oil shales". *Journal of Thermal Analysis* 53, (1998), 567-575.

7-[7] H. Barkia, L. Belkbir, S. A. A. Jayaweera. "Oxidation kinetics of Timahdit and Tarfaya Moroccan Oil Shales". *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* (71) , 2003, 97-106.

7-[8] F. Rodante, S. Vecchio, V. Slovák. "Nonlinear Regression from Single TG Curve to Compounds Undergoing Simple and Complex Thermal Decompositions". *International Journal of Chemical Kinetics* 35 (2003) 611-622.

7-[9] A. K. Burnham, R. L. Braun. "Global Kinetic Analysis of Complex Materials". *Energy & Fuels* 13, 1999, 1 - 22.

7-[10] B. A. Howell. "The utility of variable temperature techniques in the determination of kinetic parameters". *Thermochimica Acta* 388 (2002), 275-281.

7-[11] A.C.L. Lisboa, A.P. Watkinson. "Operating conditions for oil shale thermogravimetry". *Powder Technology* 101 (1999) 151-156.

7-[12] M.C. Torrente, M.A. Galan. "Kinetics of the thermal decomposition of oil shale from Puertollano (Spain)". *Fuel* 80, 327-334, (2001).

7-[13] J. Tomeczek, H. Palugniok. "Kinetics of mineral matter transformations during coal combustion". *Fuel* 81 (2002) 1251-1258.

7-[14] D.L. Massart et al. "Handbook of Chemometrics and Qualimetrics : Part A". Elsevier 1997.

7-[15] N. E. Altun, M. V. Kok, C. Hicyilmaz. "Effect of Particle Size and Heating Rate on the Combustion of Silopi Asphaltite". *Energy & Fuel* 2002, 16, 785-790.

7-[16] D.Y.C. Leung, C.L. Wang. "Kinetic study of scrap tyre pyrolysis and combustion". *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 45 (1998) 153-169.

7-[17] R.Font, A. Fullana, J. Conesa. "Kinetic models for the pyrolysis and combustion of two types of sewage sludge". *Journal Analytical and Applied Pyrolysis* 74 (2005) 429-438.

8. EFECTO DE LA DISPERSIÓN EN LA EXTRACCIÓN.

Símbolos utilizados.

C_{in}	Concentración a la entrada.
C_{out}	Concentración a la salida.
E	Función de distribución de tiempos de residencia.
f	Frecuencia.
G	Función en el dominio de la frecuencia.
g	Función en el dominio del tiempo.
H	Función en el dominio de la frecuencia.
h	Función en el dominio del tiempo.
$m_{extraida}$	Masa extraída durante la extracción.
M	Masa de trazador utilizada.
P	Presión.
q	Caudal másico.
T	Temperatura.
t, t'	Tiempo.
α	Coeficiente de extinción.
σ	Desviación estándar.
ρ	Densidad.
ω	Frecuencia angular.

8.1. Introducción.

En las condiciones de operación de este trabajo, el fluido que sale del extractor en condiciones supercríticas es enfriado y despresurizado hasta condiciones próximas a la ambiente. A continuación es medida la absorbancia. Este cambio en las condiciones del fluido produce un cambio en la concentración como consecuencia del cambio de densidad. Por otro lado, los fenómenos de dispersión y la presencia de zonas muertas en la instalación hacen que, también, la concentración medida a la salida del extractor sea diferente de la concentración que se mide en la celda de absorbancia.

El cambio de concentración que experimenta el fluido desde la salida del lecho de extracción, en donde el fluido se encuentra en condiciones supercríticas, hasta el punto de medida de la absorbancia, en donde el fluido se encuentra en condiciones del laboratorio se puede cuantificar haciendo uso de las densidades del fluido. Esto se expresa por medio de la ecuación [8-1]:

$$\frac{C_{in}}{\rho_{in}} = \frac{C_{out}}{\rho_{out}} \quad [8-1]$$

C_{in} = kg bitumen/m³ a la salida del extractor

ρ_{in} = densidad de la mezcla bitumen-tolueno, kg /m³ a la salida del extractor

C_{out} = kg bitumen/m³ en la celda de absorbancia

ρ_{out} = densidad de la mezcla bitumen-tolueno, kg /m³, en la celda de absorbancia

Por otro lado, el efecto de la dispersión en un recipiente se puede cuantificar utilizando las curvas de edad del fluido, las cuales se tienen que obtener experimentalmente para cada sistema físico en particular. Existen diferentes métodos estímulo-respuesta utilizando un trazador [1] que permiten

caracterizar un recipiente de proceso. En este capítulo se va a caracterizar el nivel de macromezcla de la instalación utilizando los métodos de impulso-respuesta. Cuando el trazador se comporta como tal, sin que presente reacción o adsorción en las paredes del recipiente, es decir, que pase a través del recipiente de proceso con el resto del fluido, sucede que las experiencias del tipo estímulo-respuesta en estado estacionario son lineales con respecto a la concentración. Por tanto, utilizando una técnica de impulso se podrá caracterizar el flujo entre la salida del extractor y la celda de medida de la absorbancia.

Un impulso inyectado puede considerarse como una función delta de Dirac:

$$C_{in}(t) = M \cdot \delta(t) \quad [8-2]$$

en donde M es la masa de trazador introducida en el impulso.

La concentración de salida del recipiente para una entrada en impulso viene dada por la integral de convolución, esto es:

$$C_{out}(t) = \int_0^t M \cdot \delta(t') \cdot E(t-t') \cdot dt' = M \cdot E(t) \quad [8-3]$$

En dónde la función E(t) es la función de edades del fluido en el recipiente y C_{out}, corresponde a la concentración a la salida del sistema. En la Figura 8.1 se ejemplifica este procedimiento.

Integrando la expresión [8-3] entre cero e infinito se obtiene la masa introducida en el sistema.

$$\int_0^{\infty} C_{out}(t) dt = M \quad [8-4]$$

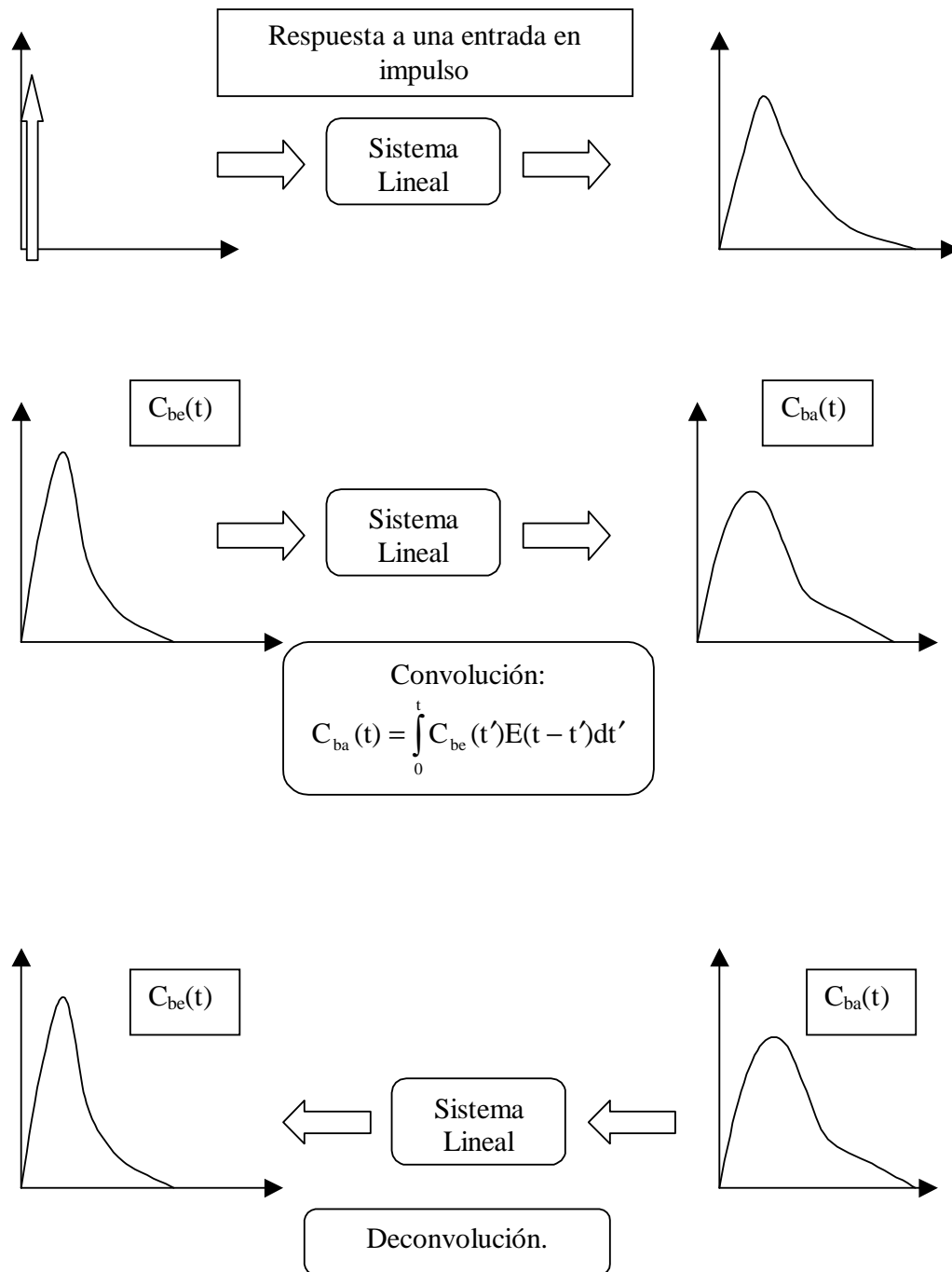


Figura 8.1. Desconvolución de las cinéticas de extracción.

Por tanto, se puede calcular la distribución de edades a partir de las expresiones [8-3] y [8-4]:

$$E(t) = \frac{C_{out}(t)}{\int_0^{\infty} C_{out}(t)dt} \quad [8-5]$$

Si se utiliza la absorbancia, y considerando una relación lineal entre la absorbancia y la concentración, la expresión [8-5] se transforma en la expresión [8-6]:

$$E(t) = \frac{\text{Absorbancia}_{out}(t)}{\int_0^{\infty} \text{Absorbancia}_{out}(t)dt} \quad [8-6]$$

La concentración a la salida del sistema (C_{out}) se obtendrá a partir de la integral de convolución de la concentración a la entrada (C_{in}) del sistema, es decir, a la de salida del extractor.

$$C_{out}(t) = \int_0^t C_{in}(t')E(t-t')dt' = \int_0^t C_{in}(t-t')E(t)dt' \quad [8-7]$$

Por tanto, para obtener la concentración C_{in} se debe desconvolucionar la ecuación [8-7].

Introduciendo la ecuación [8-1] en la ecuación [8-7] la integral de convolución se expresará como:

$$C_{out}(t) = \rho_{out} \cdot \int_0^t \frac{C_{in}(t')}{\rho_{in}} \cdot E(t-t') \cdot dt' \quad [8-8]$$

La integral de convolución constituye una ecuación de Fredholm del primer tipo [2,3]. La cual toma la siguiente forma:

$$g(t) = \int_a^b K(t,s)f(s)ds \quad [8-9]$$

En dónde $f(s)$ es una función desconocida a resolver, mientras que $g(t)$, a y b son valores conocidos. La función de dos variables $K(t,s)$ se conoce como núcleo. Aplicar el núcleo a una función es un proceso de suavización. Por tanto, la solución, $f(s)$, requiere invertir el operador núcleo. El suavizamiento produce una pérdida de información y no hay forma de recuperarla en una operación de inversión.

Un caso particular de la ecuación de Fredholm es la de Volterra [2,3] en la que $K(t,s) = 0$ para $s > t$. En ella se puede escribir el límite superior de integración para la variable independiente t . La ecuación de Volterra de primer tipo es:

$$g(t) = \int_a^t K(t,s)f(s)ds \quad [8-10]$$

La ecuación [8-10] tomaría en este caso la misma forma que la ecuación de convolución [8-7].

El problema de la desconvolución consiste en invertir el núcleo de la ecuación de convolución. En la literatura existen diferentes aproximaciones al problema, las cuales se pueden dividir en paramétricas y no paramétricas. En el caso de los métodos paramétricos la función de entrada, que se desea

conocer, tiene una forma paramétrica conocida, por ejemplo, polinómica, multiexponencial u otras presueltas para esa función.

La aproximación no paramétrica tiene un intervalo de aplicabilidad más amplio, dado que la entrada no tiene una forma funcional predeterminedada. En este tipo de soluciones las técnicas de regularización de Tikhonov [3] constituyen el método más extendido para resolver problemas de inversión.

En este capítulo se pretende aplicar un método no paramétrico basado en la combinación de las transformadas de Fourier y el uso de variables estocásticas. Para el mejor de los conocimientos del autor esta metodología no ha sido aplicada aún para resolver problemas similares al descrito en este trabajo.

Transformada Rápida de Fourier: análisis en el dominio de la frecuencia.

Un proceso físico puede ser descrito bien en el dominio del tiempo con valores discretos h como una función del tiempo, $h(t)$ o bien en el dominio de la frecuencia en donde el proceso es especificado dando la amplitud H como una función de la frecuencia f . Para poder cambiar de una representación a otra se utilizan las ecuaciones de la transformada de Fourier.

$$H(f) = \int_{-\infty}^{\infty} h(t) \cdot e^{2\pi i f t} dt \quad [8-11]$$

$$h(t) = \int_{-\infty}^{\infty} H(f) \cdot e^{-2\pi i f t} df \quad [8-12]$$

Si t es medido en segundos f es medido en ciclos por segundo o Hertz. Algunos autores utilizan la frecuencia angular, ω , dada en radianes por segundo.

$$\omega = 2\pi \cdot f \quad [8-13]$$

De las ecuaciones anteriores resulta evidente que la transformada de Fourier es una operación lineal. Por tanto, la transformada de la suma de dos funciones es igual a la suma de las transformadas.

Se indicará la transformada de dos pares de funciones de la siguiente forma:

$$h(t) \Leftrightarrow H(f) \quad [8-14]$$

Si se tienen dos funciones $h(t)$ y $g(t)$ y las correspondientes transformadas de Fourier $H(f)$ y $G(f)$ se pueden obtener la siguiente relación. La convolución de dos funciones, que se escribe como $g * h$ y se define como,

$$g * h \equiv \int_{-\infty}^{\infty} g(\tau) \cdot h(t - \tau) \cdot d\tau \quad [8-15]$$

$g * h$ es una función en el dominio del tiempo y se cumple que $g * h = h * g$. Además se cumple que:

$$g * h \Leftrightarrow G(f) \cdot H(f) \quad [8-16]$$

que constituye el teorema de la convolución, en el que la transformada de Fourier de la convolución es el producto de las transformadas de Fourier individuales.

En la mayoría de las situaciones se toma muestra de una función $h(t)$ a intervalos de tiempo constantes. Si se denota por Δ el intervalo entre muestras consecutivas tomadas en el tiempo y suponemos N muestras consecutivas se obtiene que

$$h_k \equiv h(t_k) \quad t_k \equiv k \cdot \Delta \quad k = 0, 1, 2, \dots, N-1$$

$$f_n = \frac{n}{N \cdot \Delta} \quad [8-17]$$

La ecuación para la integral puede aproximarse de la siguiente forma

$$H(f_n) = \int_{-\infty}^{\infty} h(t) \cdot e^{2\pi \cdot i \cdot f_n \cdot t} dt \approx \sum_{k=0}^{N-1} h_k \cdot e^{2\pi \cdot i \cdot f_n \cdot t} \cdot \Delta = \Delta \cdot \sum_{k=0}^{N-1} h_k \cdot e^{2\pi \cdot i \cdot k \cdot n / N} \quad [8-18]$$

Esta ecuación se conoce como la transformada de Fourier discreta (DFT) para N puntos h_k .

Si denotamos H_n como

$$H_n \equiv \sum_{k=0}^{N-1} h_k \cdot e^{2\pi \cdot i \cdot k \cdot n / N} \quad [8-19]$$

la transformada de Fourier de una función continua de la cual se han tomado muestras con un intervalo Δ puede escribirse como

$$H(f_n) \approx \Delta \cdot H_n \quad [8-20]$$

La fórmula para determinar la transformada inversa de Fourier, la cual permite determinar los valores de h_k a partir de los valores de H_n es,

$$h_k = \frac{1}{N} \sum_{n=0}^{N-1} H_n \cdot e^{-2\pi \cdot i \cdot k \cdot n / N} \quad [8-21]$$

Las diferencias entre las dos ecuaciones anteriores se limitan a un cambio en el signo de la exponencial y que la respuesta aparece dividida por N.

La transformada discreta de Fourier es un proceso $O(N^2)$ proceso, es decir, el tiempo de cálculo aumenta con N^2 . Sin embargo la transformada discreta de Fourier puede ser calculada en $O(N \log_2 N)$ operaciones con el algoritmo de la transformada rápida de Fourier (FFT).

Existen en el mercado diferentes programas como Mathematica o Matlab que tienen incorporada la rutina para el cálculo de la transformada rápida de Fourier. En este trabajo se va a utilizar el programa Mathematica para el cálculo de la FFT.

En el dominio de la frecuencia la integral de convolución [8-7] se transforma en una multiplicación.

$$C_{out}(f) = C_{in}(f) \cdot E(f) = E(f) \cdot C_{in}(f) \quad [8-23]$$

En donde $C_{out}(f)$, $C_{in}(f)$ y $E(f)$ son las transformadas de Fourier de la función de salida, de la función de entrada y de la función de distribución de tiempos de residencia. La desconvolución se puede realizar a partir de la transformación de las funciones de entrada en el dominio de la frecuencia. Por tanto, de acuerdo con el teorema de la convolución, la transformada de la concentración a la entrada del sistema vendrá dada por:

$$C_{in}(f) = \frac{C_{out}(f)}{E(f)} \quad [8-24]$$

La transformada inversa de $C_{in}(f)$ proporcionaría la función de entrada buscada $C_{in}(t)$.

La transformada de Fourier rápida (FFT) proporciona una transformación conveniente para sistemas con datos discretos como los que se obtienen del análisis de las curvas de distribución de tiempos de residencia.

Viitanen [4] utilizó la FFT para obtener la función de tiempos de residencia en diferentes equipos de proceso conocidas las funciones de entrada y de salida. Asimismo, destacó el potencial de esta técnica para analizar señales procedentes de procesos industriales.

Cuando se poseen datos con una mala estadística, con mucho ruido. el proceso de desconvolución puede incluso empeorar la calidad de los datos originales. La FFT constituye un método sencillo para poder filtrar los datos experimentales incluso aplicable en aquellos datos con una mala estadística.

A primera vista la ecuación [8-24] para la desconvolución parece sencilla de aplicar y utilizar. Sin embargo, la ecuación contiene un cociente a lo cual se une al hecho de que los valores correspondientes a C_{out} y E contienen valores discretos y que pueden contener ruido. Si los valores del denominador son próximos a cero la función de desconvolución estará muy distorsionada. Esta distorsión podría estar motivada por las inexactitudes asociadas a la transformada discreta de Fourier y el ruido asociado a los datos.

El objetivo de este apartado es determinar el efecto de la dispersión sobre las cinéticas reales a la salida del extractor. Para ello se va a utilizar la transformada de Fourier discreta para poder realizar la desconvolución de las cinéticas de absorbancia medidas aguas abajo.

8.2. Metodología.

Para caracterizar la hidrodinámica de la instalación comprendida entre la salida del lecho de extracción y el punto de muestreo en el espectrofotómetro se va utilizar la técnica de impulso respuesta.

Para generar el impulso en la instalación se ha construido un montaje a modo de jeringa. Este consta de un tubo de 100 mm de longitud y $\frac{1}{4}$ " de diámetro interno. Este se encuentra conectado a la base del extractor por un tubo de $\frac{1}{16}$ " de diámetro externo. El tubo de $\frac{1}{4}$ ", que funcionaría como una jeringa, se llena de una disolución concentrada de bitumen en tolueno. El sistema se presuriza con una botella de N_2 o CO_2 dependiendo de las condiciones de experimentación, de forma que se genere en todos los casos una presión diferencial de 5 bares para poder introducir un impulso en la

instalación. Un esquema de la instalación se muestra en la Figura 8.2. En el Capítulo 3 se muestra un esquema de la posición del espectrofotómetro utilizado en los experimentos.

En la experimentación se utilizó el método de impulso-respuesta, para el que el trazador fue una disolución concentrada de bitumen en tolueno (13 g/l).

Los datos experimentales se determinaron por triplicado para cada una de las condiciones de operación del Capítulo 3, Tabla 8.1, de este modo se consiguió una estimación del intervalo de confianza asociado a las curvas de distribución obtenidas.

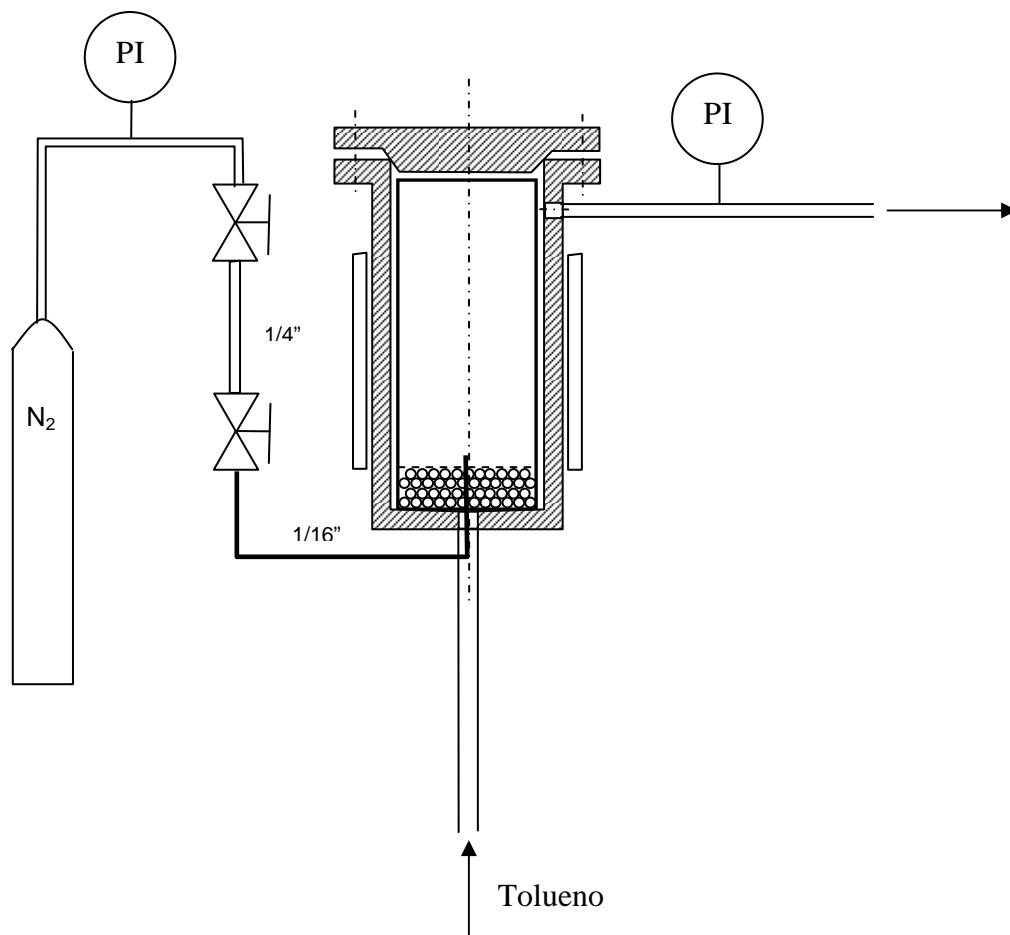


Figura 8.2. Esquema de la instalación impulso-respuesta utilizada para medir las curvas de distribución de tiempos de residencia.

Tabla 8.1. Experimentos realizados para determinar la distribución de tiempos de residencia bajo diferentes condiciones de operación.

	Diseño experimental			Valores experimentales		
	P [bar]	T [°C]	q [kg/h]	P [bar]	T [°C]	q [kg/h]
1	45	325	2	45.9±0.8*	326.7±1.5	2.07±0.05
2	45	325	4	46.3±1.2	326.1±0.9	4.02±0.10
3	45	375	2	46.0±0.7	376.4±1.8	1.96±0.05
4	45	375	4	46.5±1.8	376.1±2.3	3.97±0.14
5	75	325	2	76.0±1.5	327.4±1.9	2.06±0.06
6	75	325	4	76.9±1.4	328.4±2.4	3.99±0.06
7	75	375	2	74.5±1.5	377.0±1.8	1.99±0.05
8	75	375	4	74.7±1.7	376.8±1.7	4.01±0.06
9	60	350	3	59.9±1.0	361.7±1.6	2.99±0.04

* Estos valores corresponden a la desviación estándar.

En la Tabla 8.2 se indican los valores correspondientes al coeficiente de extinción de la ley de Lambert-Beer, estos valores se obtuvieron a partir de los datos del Capítulo 4. Con estos valores se podrá calcular las concentraciones de bitumen a la salida del extractor.

$$m_{\text{extraída}}(t) = \alpha \cdot \int_0^t q(t) \cdot Abs(t) \cdot dt \quad [8-25]$$

Tabla 8.2. Coeficiente de extinción experimental.

	Diseño experimental			$10^3 \alpha$ [kg bitumen/kg solución]
	P [bar]	T [°C]	q [kg/h]	
1	45	325	2	0.814
2	45	325	4	0.485
3	45	375	2	0.851
4	45	375	4	0.900
5	75	325	2	0.378
6	75	325	4	0.395
7	75	375	2	0.483
8	75	375	4	0.363
9	60	350	3	0.370

8.3 Resultados experimentales y discusión.

Los parámetros de las distribuciones de tiempos de residencia se indican en la Tabla 8.3. En ella se indican los valores del tiempo medio de residencia y la varianza de las distribuciones. Los tiempos de residencia son inferiores en todos los casos a 20 minutos. Por su parte en la Tabla 8.4 se indican los valores de las densidades experimentales obtenidas a partir de la ecuación de estado de Lee-Kesler. Los detalles de la ecuación y su resolución se indican en el Apéndice 1.

Tabla 8.3. Tiempo de residencia y desviación para los experimentos de la Tabla 8.1.

	Diseño experimental			Parámetros RTD	
	P [bar]	T [°C]	q [kg/h]	t_{med} [min]	σ^2 [min ²]
1	45	325	2	14.19	51.72
2	45	325	4	6.89	19.62
3	45	375	2	12.05	53.32
4	45	375	4	8.86	51.77
5	75	325	2	19.20	72.40
6	75	325	4	8.53	13.34
7	75	375	2	16.06	39.44
8	75	375	4	8.74	19.52
9	60	350	3	9.55	29.64

Tabla 8.4. Condiciones de extracción y densidades.

	Diseño experimental			ρ [kg/m ³]
	P [bar]	T [°C]	q [kg/h]	
1	47.2±4.2	330.0±1.4	1.92±0.13	288.1
2	47.1±1.4	328.8±0.9	4.00±0.10	306.9
3	47.4±1.7	382.3±2.6	1.97±0.10	122.5
4	46.7±2.6	379.9±2.8	4.02±0.11	121.2
5	76.3±2.8	332.0±2.5	2.04±0.08	471.5
6	74.7±2.3	330.4±2.3	4.03±0.11	472.7
7	75.7±1.8	381.1±2.0	2.05±0.10	293.3
8	77.2±1.2	380.7±1.6	4.00±0.07	303.1
9	61.0±2.3	355.2±1.6	3.03±0.16	290.2

Densidad tolueno 25°C y 1 bar, 842 kg/m³.

* Estos valores corresponden a la desviación.

Las condiciones experimentales a las que se obtuvieron las curvas de distribución de tiempos de residencia, Tabla 8.1, están dentro del intervalo de valores de las condiciones de operación de las cinéticas de extracción, Tabla 8.4. Por ello, las curvas de distribución de tiempos de residencia se pueden considerar válidas para los experimentos de extracción realizados.

Los datos experimentales replicados de las curvas de distribución de tiempos de residencia, $E(t)$, proporcionan valores para determinar la función de distribución de error asociada a dichas curvas. Los valores de la desviación estándar de los valores de la función de distribución fueron obtenidos a partir de los valores replicados tres veces. La ecuación que mejor representa la distribución de errores como una función de $E(t)$ es:

$$\sigma_E(E) = 0.01 \cdot E(t) \cdot (258.5 \cdot \text{Exp}(-2485.75 \cdot E(t)) + 14.227) \quad [8-26]$$

en dónde σ constituye la desviación estándar. Por tanto, las funciones de distribución se pueden considerar como funciones estocásticas

$$E(t) = E + N(0, \sigma_E) \quad [8-27]$$

en dónde $N(0, \sigma_E)$ representa una distribución normal de media 0 y desviación σ_E .

La inclusión de esta variable estocástica en los cálculos genera una variable estocástica para la función de desconvolución, C_{in} :

$$C_{in}(t) = C_{in}(t) + N(0, \sigma) \quad [8-28]$$

Los cálculos fueron realizados con el programa Mathematica Release 4 en un ordenador portátil Acer Aspire 1603LC_2.6 con un procesador Pentium 4 con 2.6 GHz.

Los valores de las cinéticas de absorción del Capítulo 4 se van a utilizar para analizar el efecto de la dispersión y determinar la verdadera cinética a la salida del extractor. En las simulaciones se va a utilizar un intervalo de

muestreo de 2.5 minutos y un total de 100 simulaciones para estimar el intervalo de confianza para la función de entrada.

En las Figuras 8.3 hasta 8.29 se muestran las curvas de distribución de tiempos de residencia y las concentraciones en base másica y en base volumétrica para poder comparar el efecto del cambio de densidad.

Las curvas desconvolucionadas en las que la concentración se expresa por unidad de masa se puede observar cual es el efecto del flujo no ideal determinado con las curvas de tiempos de residencia.

En todas las extracciones se observa un máximo de extracción. Este máximo esta asociado con el tiempo al cual se alcanza la máxima temperatura en el lecho, a partir de este punto la temperatura se mantiene y prosigue la extracción.

Experimento 1: 45-325-2.

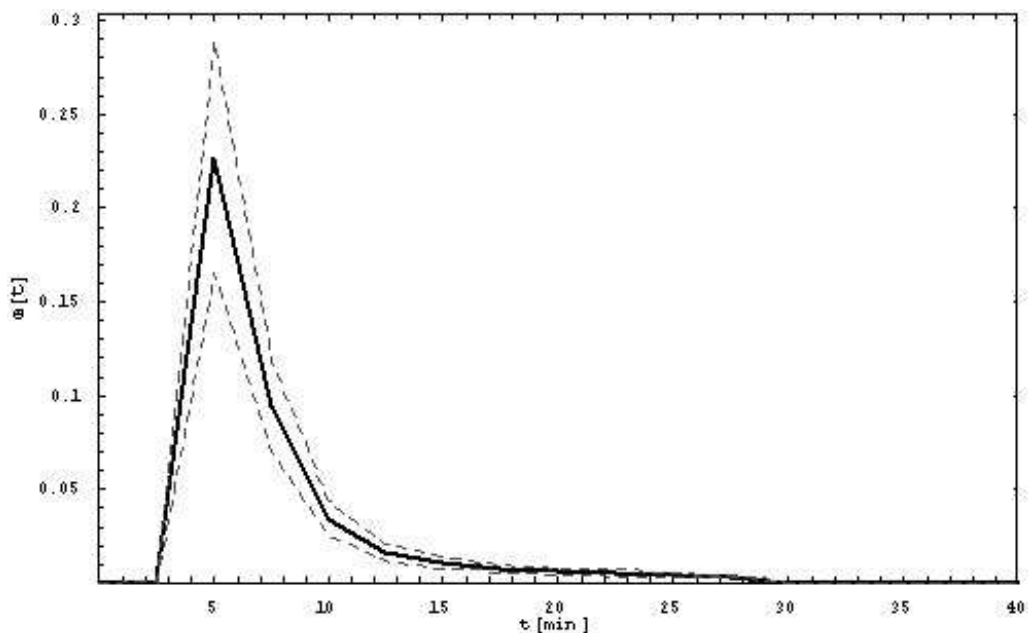


Figura 8.3. Distribución de tiempos de residencia con intervalo de confianza del 95%.

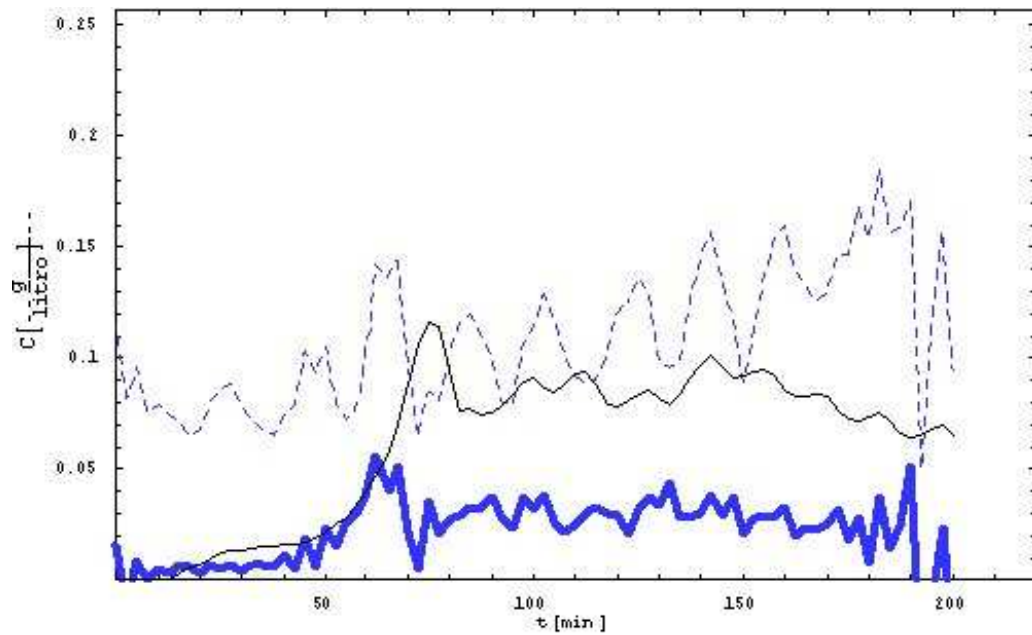


Figura 8.4. Curva desconvolucionada (línea sólida gruesa azul) e intervalos de confianza (línea punteada). Curva experimental (línea sólida fina). $\rho_{out}/\rho_{in} = 2.94$.

Los resultados muestran valores negativos para el intervalo de confianza inferior de la curva desconvolucionada, los cuales no están de acuerdo con lo que ocurre desde el punto de vista físico. Por otro lado, el valor medio presenta un mayor número de oscilaciones que la curva original. Ambos comportamientos derivan del algoritmo de cálculo y será estudiado en futuros trabajos.

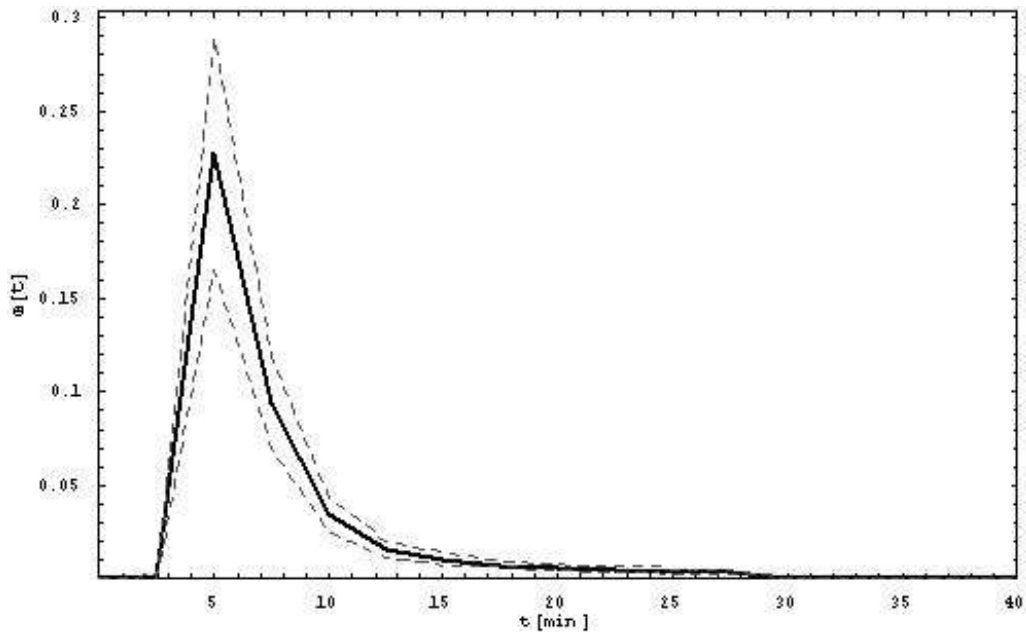
Experimento 2: 45-325- 4.

Figura 8.5. Distribución de tiempos de residencia con intervalo de confianza del 95%.

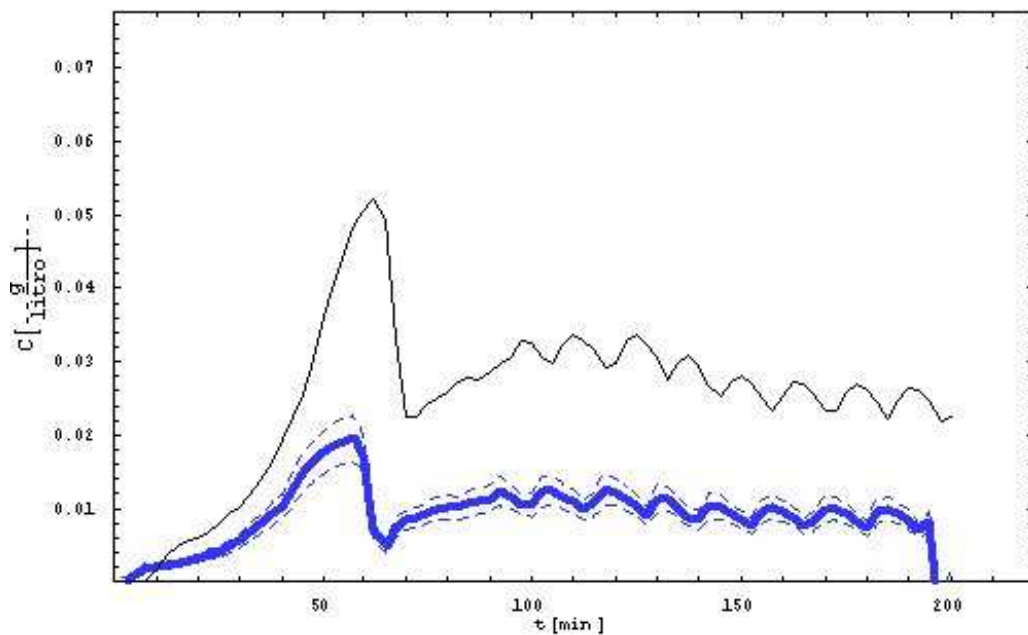


Figura 8.6. Curva desconvolucionada (línea sólida gruesa azul) e intervalos de confianza (línea punteada). Curva experimental (línea sólida fina). $\rho_{out}/\rho_{in} = 2.78$.

En las Figuras 8.5 y 8.6 se observan unos continuos dientes de sierra en las cinéticas. Estos son debidos al sistema de control de temperatura todonada, que regula la temperatura a la salida del lecho. Al incrementarse la temperatura se produce un incremento en la concentración como consecuencia de una mayor desintegración de la materia orgánica. Por otro lado, las concentraciones son inferiores en comparación con las del Experimento 2. En el Experimento 2 el caudal fue superior.

En este caso no se han observado oscilaciones adicionales ni valores negativos en la curva desconvolucionada.

Experimento 3: 45-375-2.

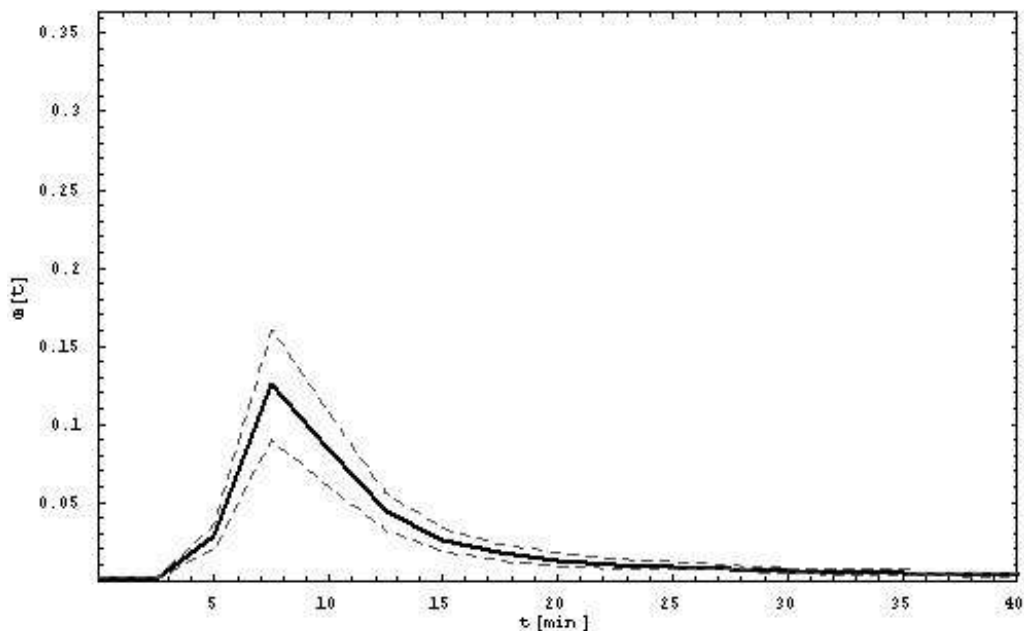


Figura 8.7. Distribución de tiempos de residencia con intervalo de confianza del 95%.

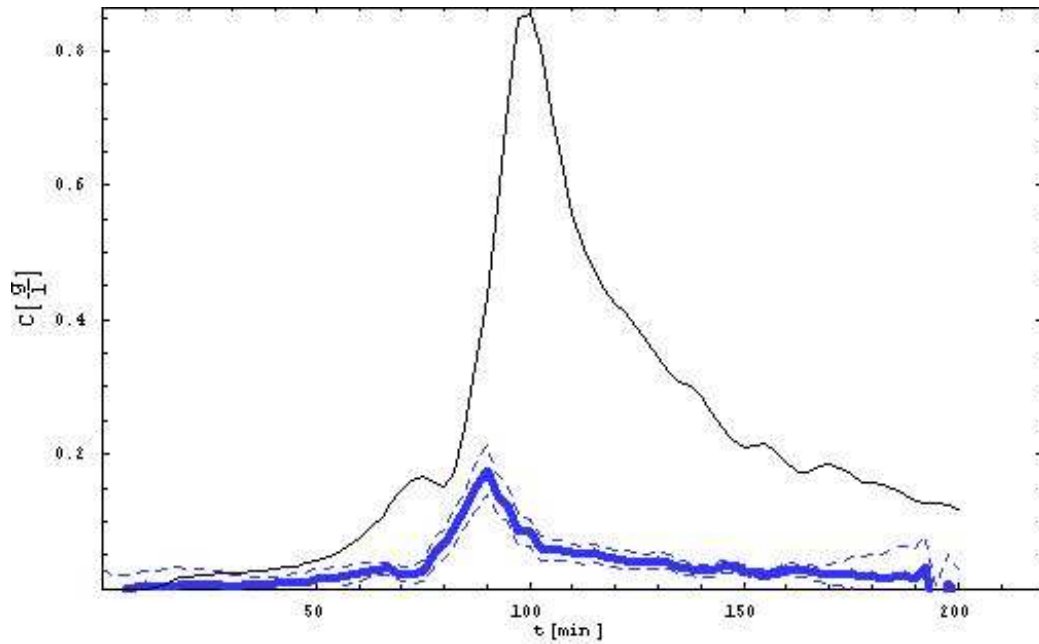


Figura 8.8. Curva desconvolucionada (línea sólida gruesa azul) e intervalos de confianza (línea punteada). Curva experimental (línea sólida fina). $\rho_{\text{out}}/\rho_{\text{in}} = 7.14$.

El aumento de la temperatura produce una fuerte disminución de la densidad, por ello se observa la diferencia de concentraciones para el Experimento 3 que se muestra en la Figura 8.8. A bajas densidades las concentraciones de bitumen en el tolueno son mucho más pequeñas que las que se obtienen en la celda de absorbancia.

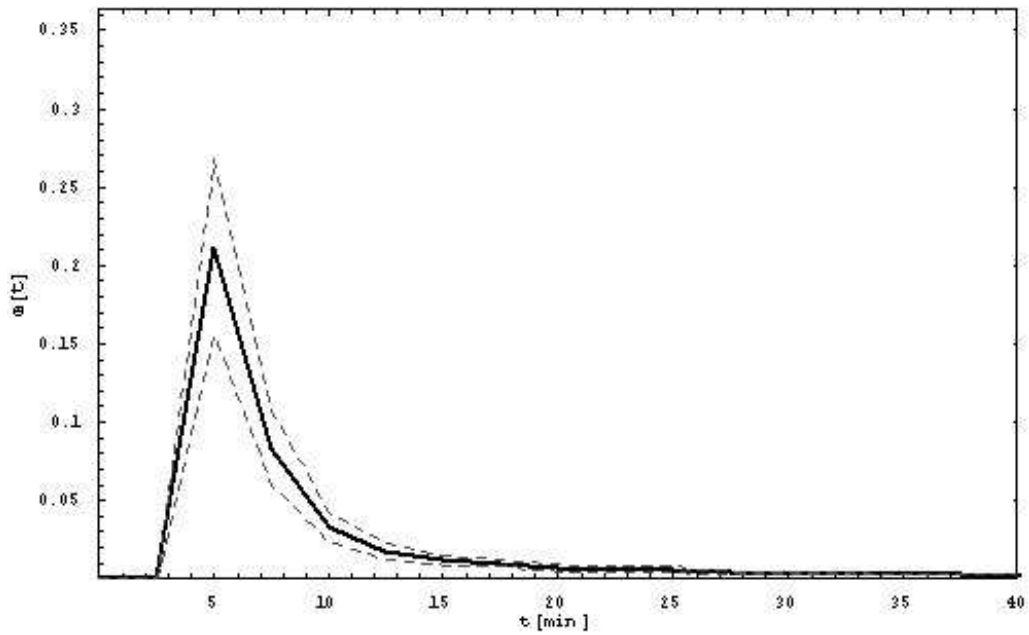
Experimento 4: 45-375- 4.

Figura 8.9. Distribución de tiempos de residencia con intervalo de confianza del 95%.

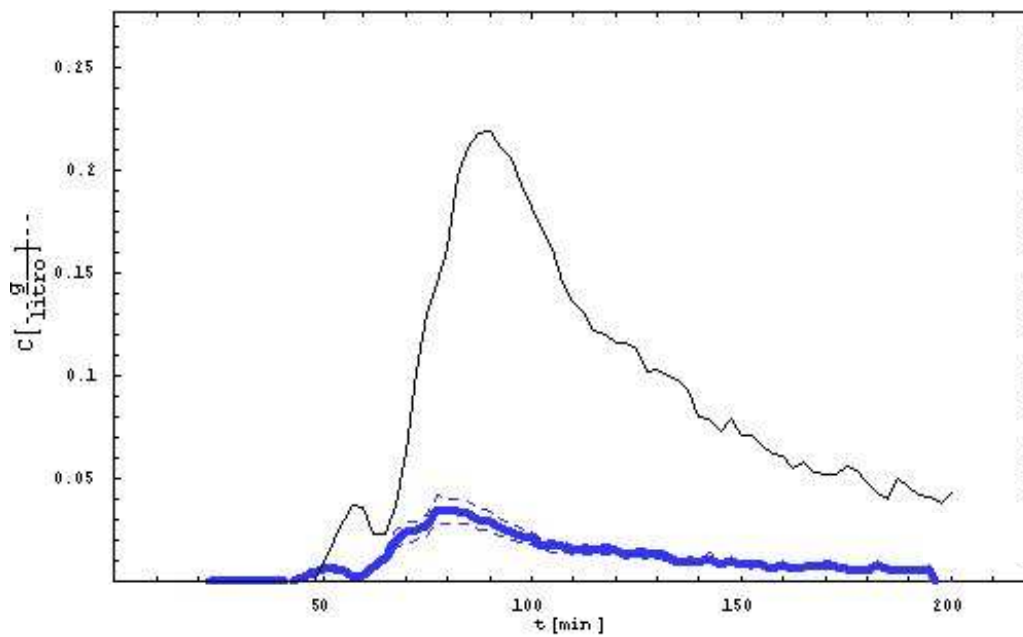


Figura 8.10. Curva desconvolucionada (línea sólida gruesa azul) e intervalos de confianza (línea punteada). Curva experimental (línea sólida fina). $\rho_{out}/\rho_{in} = 7.14$.

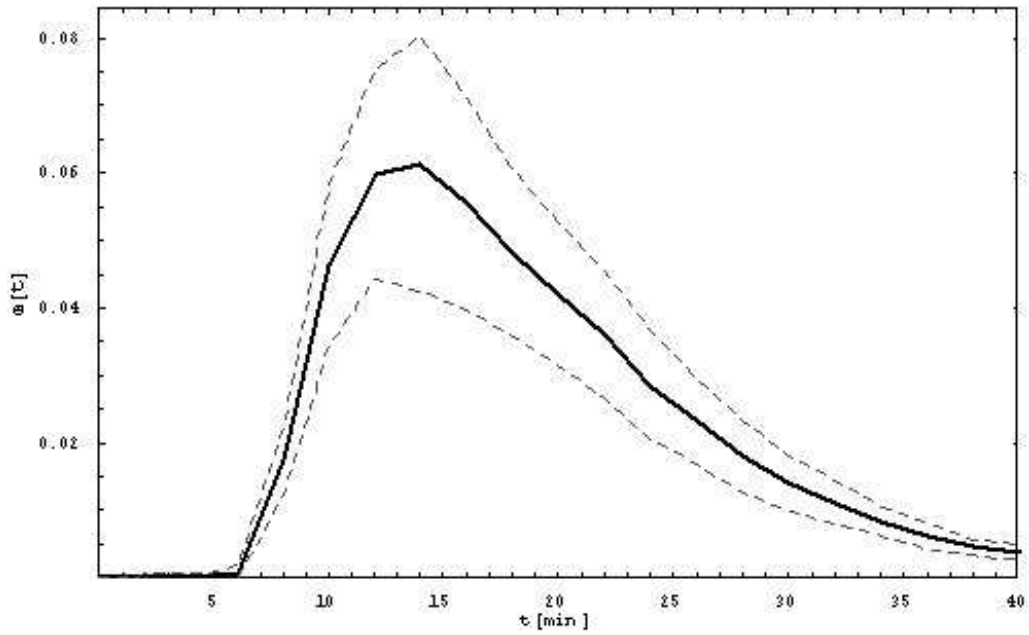
Experimento 5: 75-325- 2.

Figura 8.11. Distribución de tiempos de residencia con intervalo de confianza del 95%.

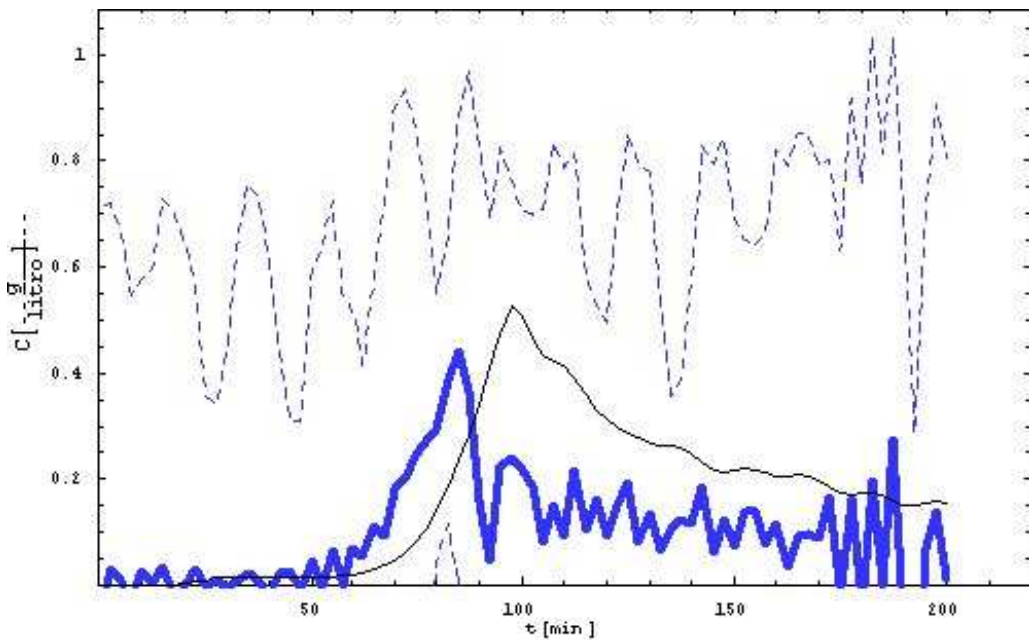


Figura 8.12. Curva desconvolucionada (línea sólida gruesa azul) e intervalos de confianza (línea punteada). Curva experimental (línea sólida fina). $\rho_{\text{out}}/\rho_{\text{in}} = 1.78$.

En el Experimento 5 se observa, también, la existencia de valores negativos para el intervalo de confianza de las concentraciones. Así mismo se observan muchas más oscilaciones que no aparecen en la función inicial.

Experimento 6: 75-325- 4.

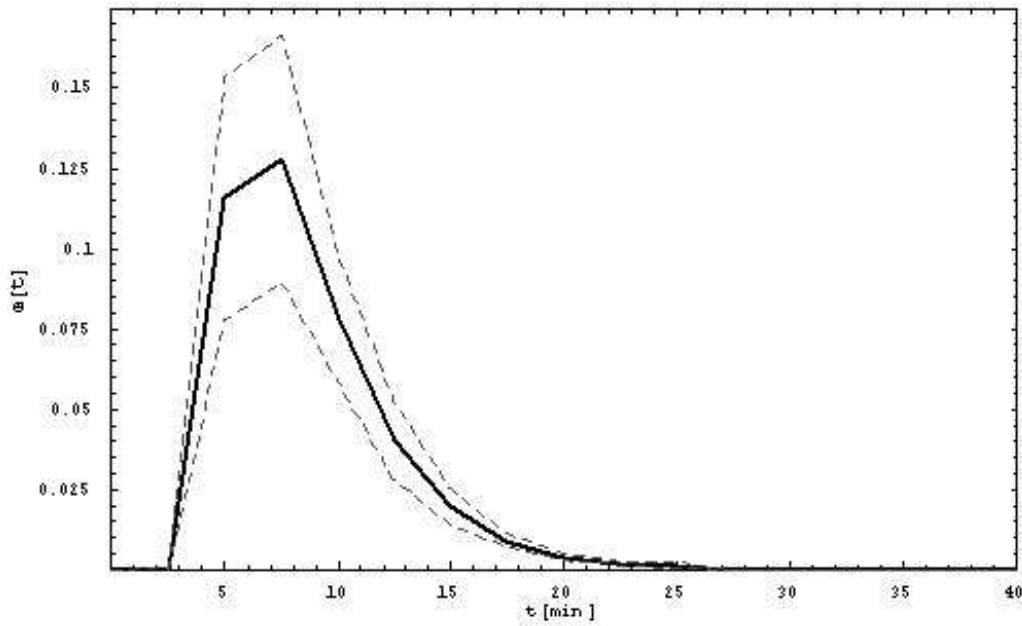


Figura 8.13. Distribución de tiempos de residencia con intervalo de confianza del 95%.

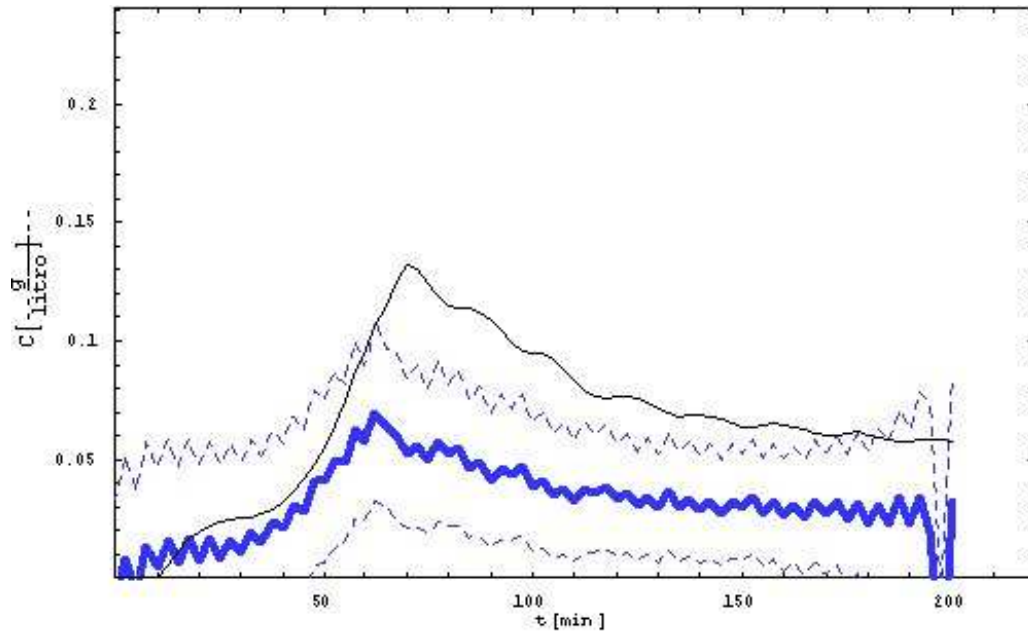


Figura 8.14. Curva desconvolucionada (línea sólida gruesa azul) e intervalos de confianza (línea punteada). Curva experimental (línea sólida fina). $\rho_{out}/\rho_{in} = 1.78$.

Experimento 7: 375-75-2.

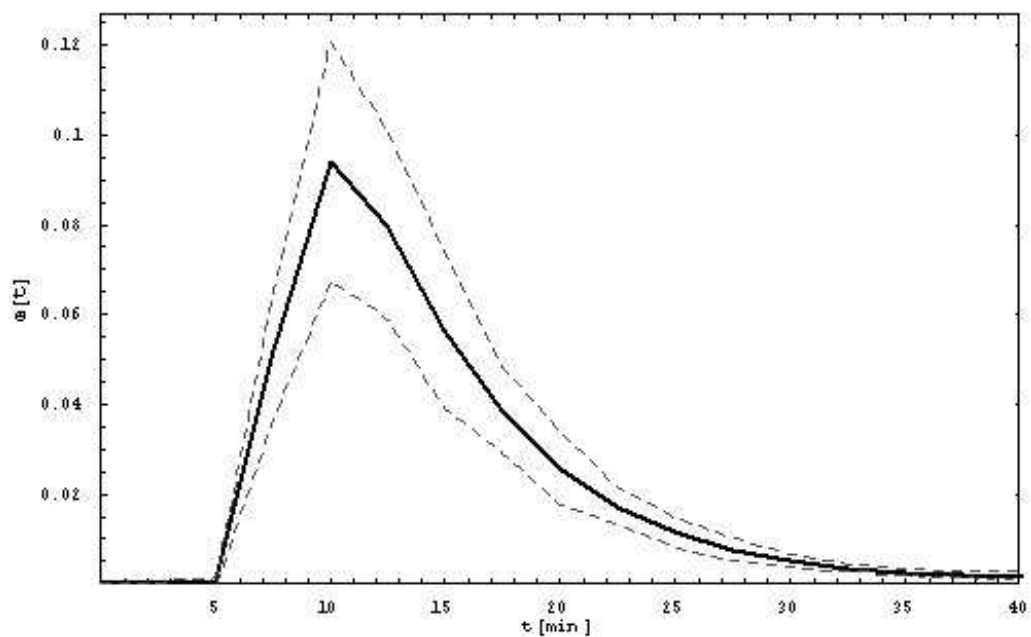


Figura 8.15. Distribución de tiempos de residencia con intervalo de confianza del 95%.

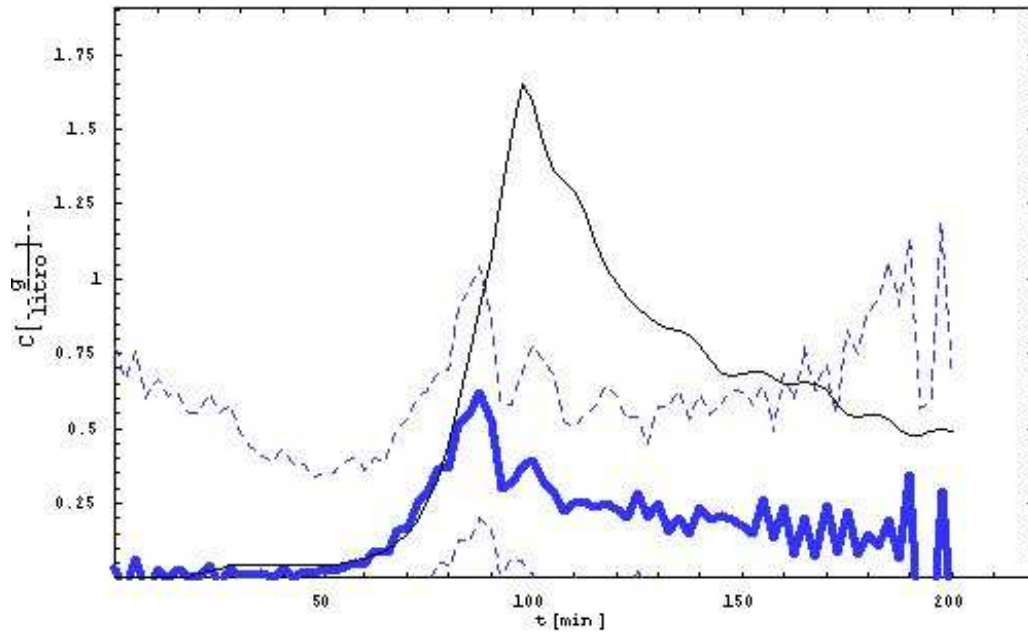


Figura 8.16. Curva desconvolucionada (línea sólida gruesa azul) e intervalos de confianza (línea punteada). Curva experimental (línea sólida fina). $\rho_{out}/\rho_{in} = 2.87$.

En el Experimento 7 aparecen también valores negativos para la concentración de los intervalos de confianza y un mayor número de oscilaciones el final del tiempo de extracción.

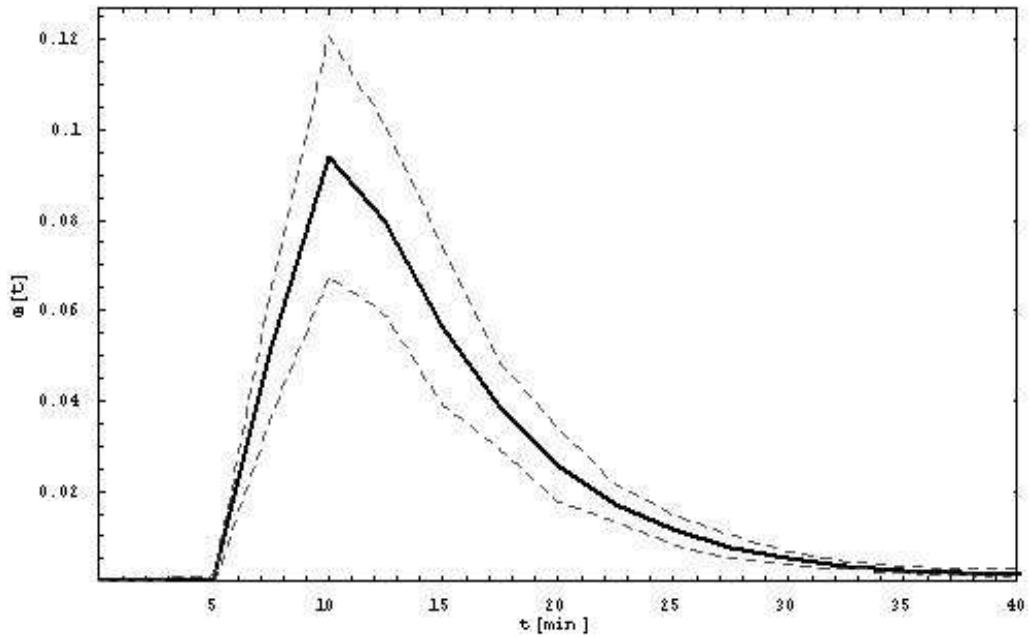
Experimento 8: 75- 375- 4.

Figura 8.17. Distribución de tiempos de residencia con intervalo de confianza del 95%.

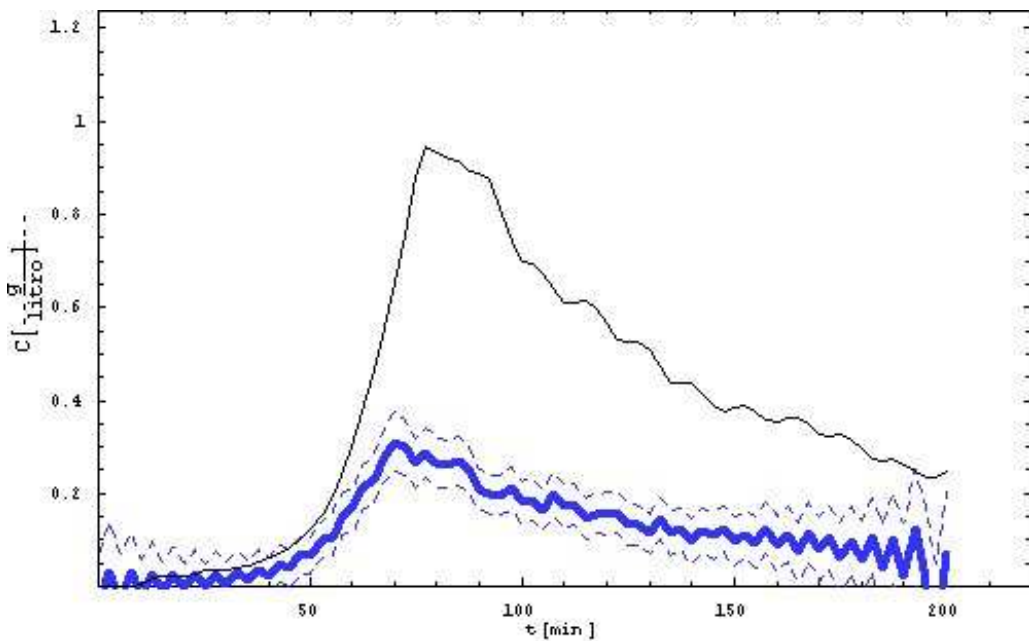


Figura 8.18. Curva desconvolucionada (línea sólida gruesa azul) e intervalos de confianza (línea punteada). Curva experimental (línea sólida fina). $\rho_{\text{out}}/\rho_{\text{in}} = 2.78$.

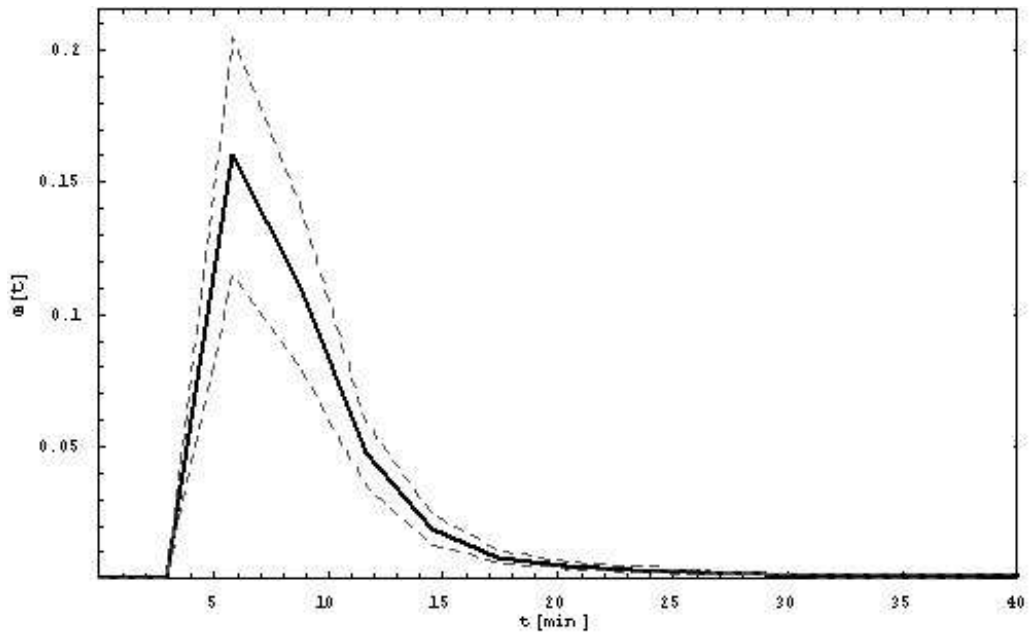
Experimento 9: 60-350- 3.

Figura 8.19. Distribución de tiempos de residencia con intervalo de confianza del 95%.

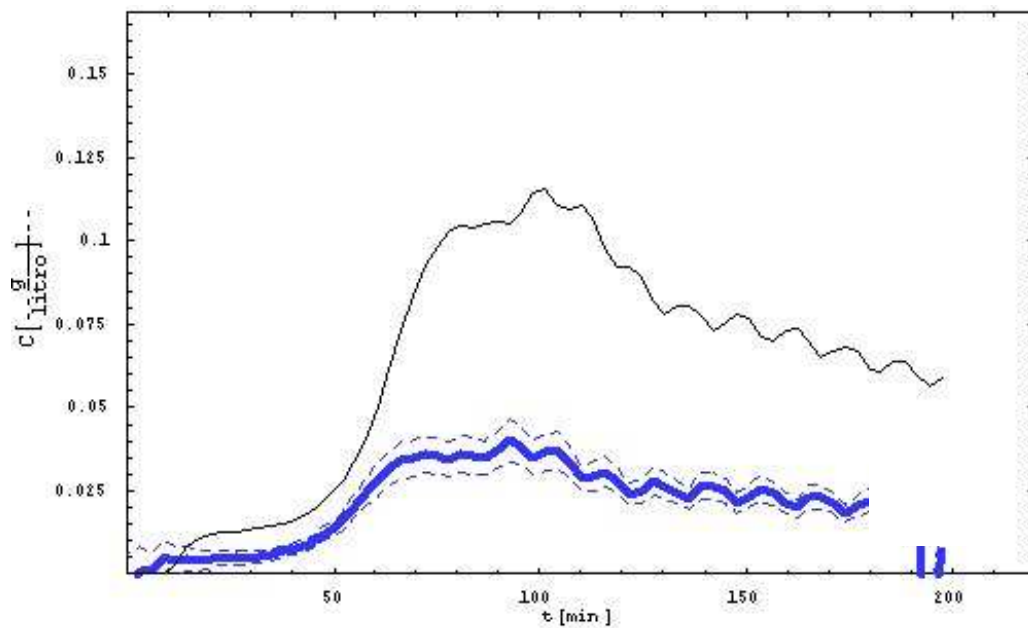


Figura 8.20. Curva desconvolucionada (línea sólida gruesa azul) e intervalos de confianza (línea punteada). Curva experimental (línea sólida fina). $\rho_{out}/\rho_{in} = 2.90$.

El método de resolución muestra resultados satisfactorios para la reconstrucción de las cinéticas.

Sin embargo, para los dos experimentos realizados a 325°C y 2 kg/h tanto a 75 bar como a 45 bar se ha encontrado que el método de las transformadas de Fourier no reconstruye de forma adecuada las cinéticas. Aparecen muchas oscilaciones y valores negativos para los valores de las concentraciones. En menor grado ocurre para los experimentos 7, 8 y 9.

Los resultados obtenidos para los casos estudiados indican que la desconvolución se puede resolver en una primera aproximación como un desplazamiento temporal de las cinéticas. Este desplazamiento correspondería con el tiempo de residencia. Y por otro lado, corregidas para el cambio de densidad.

8. 4 Conclusiones y trabajo futuro.

El uso de la transformada de Fourier para realizar la desconvolución ha demostrado ser una valiosa herramienta para resolver este tipo de problemas. La obtención de las cinéticas reales a la salida del lecho de extracción son de gran utilidad para entender lo que está ocurriendo en el lecho. Las cinéticas desconvolucionadas se pueden utilizar para desarrollar un modelo fenomenológico para la extracción.

Futuros trabajos.

La metodología desarrollada se debe mejorar en aspectos como la aparición de valores no negativos en la cinética. Por otro lado, debe establecerse un criterio sobre las curvas de distribución de tiempos de residencia que puedan afectar a la estabilidad de la desconvolución con las transformadas de Fourier.

Se determinará la frecuencia de muestreo mínima para poder reconstruir la cinética de extracción.

Se resolverá el problema en el dominio del tiempo, haciendo uso de métodos basados en la regularización de Thikonov y la validación cruzada.

8.5 Bibliografía.

8-[1] O. Levenspiel. "Chemical Reaction Engineering". Wiley & Sons. New York, 1971.

8-[2] W.H. Press, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling, B. P. Flannery. Numerical Recipes in C. The Art of Scientific Computing. Second Edition. Cambridge University Press, 1992.

8-[3] P. C. Hansen. Numerical tools for analysis and solution of Fredholm integral equations of the first kind. Inverse Problems 8 , 849-872 ,1992.

8-[4] P. Viitanen. Experiences on Fast Fourier Transform as a Deconvolution Technique in Determination of Process Equipment Residence Time Distribution. Applied Radiative Isotopes 48, 7, 893-898, 1997.

Apéndice.

Programa escritos en Mathematica para realizar la desconvolución de las cinéticas.

```
<< Graphics`Graphics`
```

```
<< Statistics`ContinuousDistributions`
```

(* Los datos introducidos proceden de muestras tomadas cada minuto, empiezan a tiempo $t = 0$, tiempo de muestreo 0, 2 min . Se van a considerar 5 experimentos A, B, D, E, F *)

(* FUNCIONES DE TIEMPO DE RESIDENCIA EXPERIMENTALES *)

```
data1 = ReadList[
```

```
"c:\\tesisfiles\\CH4\\RTD\\45_325_2\\rt2605d2.ASC", {Number, Number}];
```

```

data2 = ReadList[
  "c:\\tesisfiles\\CH4\\RTD\\45_325_2\\rt2605e2.ASC", {Number, Number}];
data3 = ReadList[
  "c:\\tesisfiles\\CH4\\RTD\\45_325_2\\rt2705a2.ASC", {Number, Number}];
data4 = ReadList[
  "c:\\tesisfiles\\CH4\\RTD\\45_325_2\\rt2705b2.ASC", {Number, Number}];

```

```
Print["Numero de datos en cada set de experimentos"];

```

```

c1 = Length[data1]; Print[c1];
c2 = Length[data2]; Print[c2];
c3 = Length[data3]; Print[c3];
c4 = Length[data4]; Print[c4];

```

(* FUNCIONES DE LAS CINETICAS DE EXTRACCION

Los datos de la cinetica de extracción han sido tomados cada 1 minuto *)

```

ext1 = ReadList[
  "c:\\tesisfiles\\CH4\\cinetica\\45_325_2.ASC", {Number, Number}];

```

(* Numero de datos para la extracción : d *)

```
d = Length[ext1];
```

```

Print["Numero de datos en la cinetica de extraccion = "];
Print[d];

```

```

c = Min[{c1, c2, c3, c4}];
intrtd = data1[[2, 1]] - data1[[1, 1]];
Print["Intervalo de los datos de las RTD = ", intrtd];
intext = ext1[[2, 1]] - data1[[1, 1]];
Print["Intervalo de los datos de la extraccion = ", intext];
timextrac = (d - 1)*intext;

```

```

b = Table[{ (i - 1)*
  intrtd, (data1[[i, 2]] + data2[[i, 2]] + data3[[i, 2]] +
  data4[[i, 2]])/4}, {i, 1, c}];

```

(* Con esta función se eliminan los valores muy pequeños o

negativos por el valor 0 para la distribución de tiempos de residencia *)

```
bttotal = Table[v1 = b[[i, 2]];
  If[b[[i, 2]] < 0.00001, v1 = 0.0]; {(i - 1)*intrtd, v1}, {i, 1,
  c - 1}];
```

```
Do[AppendTo[bttotal, {(i - 1)*intrtd, 0.0}], {i,
  c, (intext*(d - 1)/intrtd + 1)}];
```

(* Integral del area de la curva RTD experimental para normalizarla*)

```
a = 0.0;
For[i = 1, i < (Length[bttotal]),
  a = a + 0.5*(bttotal[[i, 2]] + bttotal[[i + 1, 2]])*intrtd; i = i + 1];
bfinal = Table[{bttotal[[i, 1]], bttotal[[i, 2]]/a}, {i, 1, Length[bttotal], 1}];
```

```
kinetic1 =
  Table[v2 = ext1[[i, 2]];
  If[ext1[[i, 2]] < 0.001, v2 = 0.0]; {(i - 1)*intext, v2}, {i, 1, d}];
```

(* Funciones interpolatorias para los datos experimentales *)

```
output = Interpolation[kinetic1];
rtd = Interpolation[bfinal];
Print["datos cinetica = ", Length[kinetic1]];
Print["datos rtd = ", Length[bfinal]];
```

(* Frecuencia de muestreo *)

```
Print["-----"];
Print[" Muestreo "];
Print["-----"];
```

```
rt = 2.5; (*Intervalo de muestreo*)
tiempo = timextrac; (* Tiempo total*)
```

```
Print[ " Tiempo total = ", tiempo];
```

```
Print[" Intervalo de Muestreo = ", rt];
```



```

frec = 1/rt;
Print["Frecuencia de Muestreo = ", frec];

zahl = IntegerPart[tiempo/rt];
Print["Numero total de datos = ", zahl + 1];

Print["
-----
"];

Print[" Función de distribución de tiempos de residencia "];

tiemporesidencia =
  Table[rtd[i] + Random[NormalDistribution[0, 0.00]], {i, 0, tiempo, rt}];
tiemporesidenciabis =
  Table[{i, rtd[i] + Random[NormalDistribution[0, 0.00]]}, {i, 0, tiempo,
    rt}];
ListPlot[tiemporesidenciabis,
  PlotRange -> {{0, 1.1*tiempo}, {0.95*Min[tiemporesidencia],
    1.05*Max[tiemporesidencia]}}, PlotJoined -> True, Frame -> True,
  FrameLabel -> {t [min], E}, AspectRatio -> 1/GoldenRatio,
  PlotStyle -> {GrayLevel[0], Thickness[0.0001], Dashing[{.0}]}];

Print["
-----\
"];

Print["
-----\
"];

Print[" Función de salida "];

alfa = 0.814;

Print["Valor del coeficiente de Lambert-Beer [g/kg] = ", alfa];

denout = 842.4;
denin = 288.1;

Print["Densidad a la entrada [kg/m3] = ", denin];
Print["Densidad a la salida [kg/m3] = " , denout];

```

```

salida = Table[
  alfa*(output[i] + Random[NormalDistribution[0, 0.00]]*(zahl + 1)^0.5/
    tiempo, {i, 0, tiempo, rt});
salidabis =
  Table[{i,
    0.001*denout*alfa*output[i] + Random[NormalDistribution[0, 0.00]]}, {i,
    0, tiempo, rt});
ListPlot[salidabis,
  PlotRange -> {{0, 1.1*tiempo}, {0.95*Min[salida], 1.05*Max[salida]}},
  PlotJoined -> True, Frame -> True, FrameLabel -> {t [min], Cout},
  AspectRatio -> 1/GoldenRatio,
  PlotStyle -> {GrayLevel[0], Thickness[0.0001], Dashing[ {.0} ]}];

```

```

Print["
-----\
"];

```

```

todos = {};
funkdes = {};
acutodos = {};
edades = {};

```

```

er = Timing[Do[
  rtdgauss =
  Table[rtd[i] +
    Random[NormalDistribution[0,
      rtd[i]*(258.5*Exp[-2485.75*rtd[i]] + 14.227)/100]], {i, 0,
    tiempo, rt});
  Print["Iteraci[OAcute]n = ", y];

```

(*
 Los valores se tienen que corregir para la transformada de Fourier,
 de este modo se tiene en cuenta el número de datos *)

(*Desconvolución*)

```
deconv1 =  
  frec*(tiempo/(zahl + 1)^1)*  
  InverseFourier[  
    Chop[Fourier[salida], 10^-10]/Chop[Fourier[rtdgauss], 10^-10];  
  
a = 0;  
  
For[j = 1, j <= (zahl),  
  a = a + 0.5*(deconv1[[j]] + deconv1[[j + 1]])*rt; j = j + 1];  
AppendTo[funkdes, a];  
AppendTo[edades, rtdgauss];  
  
b2 = Table[0, {j, 1, (zahl + 1)}];  
  
For[j = 1, j <= (zahl + 1),  
  For[i = 1, i <= j, b2[[j]] = b2[[j]] + deconv1[[i]]*rt/a;  
    i = i + 1]; j = j + 1];  
  
AppendTo[todos, deconv1];  
AppendTo[acutodos, b2, {y, 1, 100}];  
Print[er];
```

Conclusiones finales.

En este trabajo experimental sobre la extracción supercrítica de las pizarras bituminosas de Puertollano se ha llegado a las siguientes conclusiones.

1. El contenido en materia orgánica de las pizarras depende del tamaño de partícula utilizado.
2. A 377 °C y 79 bar se observan rendimientos para el tolueno que oscilan entre 42 y 64 % de la materia orgánica para las pizarras bituminosas después de 10 horas de extracción.
3. El tamaño de partícula, la altura de lecho, la fracción de huecos y el tiempo de residencia explican la variabilidad encontrada en la extracción en lecho fijo bajo similares condiciones de operación: presión y temperatura.
4. En condiciones de subpirólisis (< 415°C) y presiones reducidas (Pr 0.85 – 2.10) el rendimiento de extracción está controlado por la temperatura.
5. La absorbancia como método para seguir las cinéticas de extracción resulta adecuado siempre que las partículas se desgasifiquen. El coeficiente de extinción medio depende de la presión y la temperatura de extracción.
6. La superficie específica de las pizarras aumenta al aumentar el grado de extracción en el material con valores de hasta 40m²/g después de extraer un 36% de la materia orgánica. En el mineral predominan los mesoporos con forma de rendija.

-
7. El tipo de compuestos presentes en el bitumen de extracción corresponde mayoritariamente a la compuestos parafínicos C_{10} – C_{17} , no detectándose un cambio significativo del tipo de compuestos a lo largo de la extracción.
 8. La combustión de las pizarras bituminosas agotadas representa un método adecuado para analizar las características de la materia orgánica residual y una forma de aprovechar las pizarras.
 9. La desconvolución de las curvas de extracción utilizando las transformadas de Fourier proporciona una forma rápida de conocer las cinéticas reales de extracción a la salida del extractor.

A1. PROPIEDADES FÍSICAS DEL TOLUENO.

A 1. Propiedades físicas.

A 1.1 Introducción.

El tolueno ha sido un compuesto ampliamente utilizado en los procesos de extracción supercrítica del carbón y de los productos pesados del petróleo. Las principales propiedades fisicoquímicas se indican en la Tabla A 1.1.

Tabla A 1.1. Propiedades del tolueno [1].

Número CAS	108-88-3
Masa molecular (g/mol)	92.141
Punto de congelación (K)	178.16
Punto de ebullición normal (K)	383.79
Temperatura crítica (K)	591.75
Presión crítica (M Pa)	4.11
Volumen crítico (cm ³ /mol)	316
Factor de compresibilidad crítico	0.264
Factor acéntrico de Pitzer	0.264
Momento dipolar (Debye)	0.4
Volumen molar (298.15 K) (cm ³ /mol)	106.87

A 1.2 Densidad.

La densidad del tolueno es la propiedad física más importante asociada a la extracción con fluidos supercríticos, afecta al poder disolvente del fluido y a la solubilidad del soluto.

La densidad del fluido a temperatura constante, en la región supercrítica, aumenta al incrementar la presión. Por otro lado, la densidad a presión constante, disminuye al aumentar la temperatura. Ambos comportamientos se pueden apreciar en el diagrama de variables reducidas de la Figura A1.1.

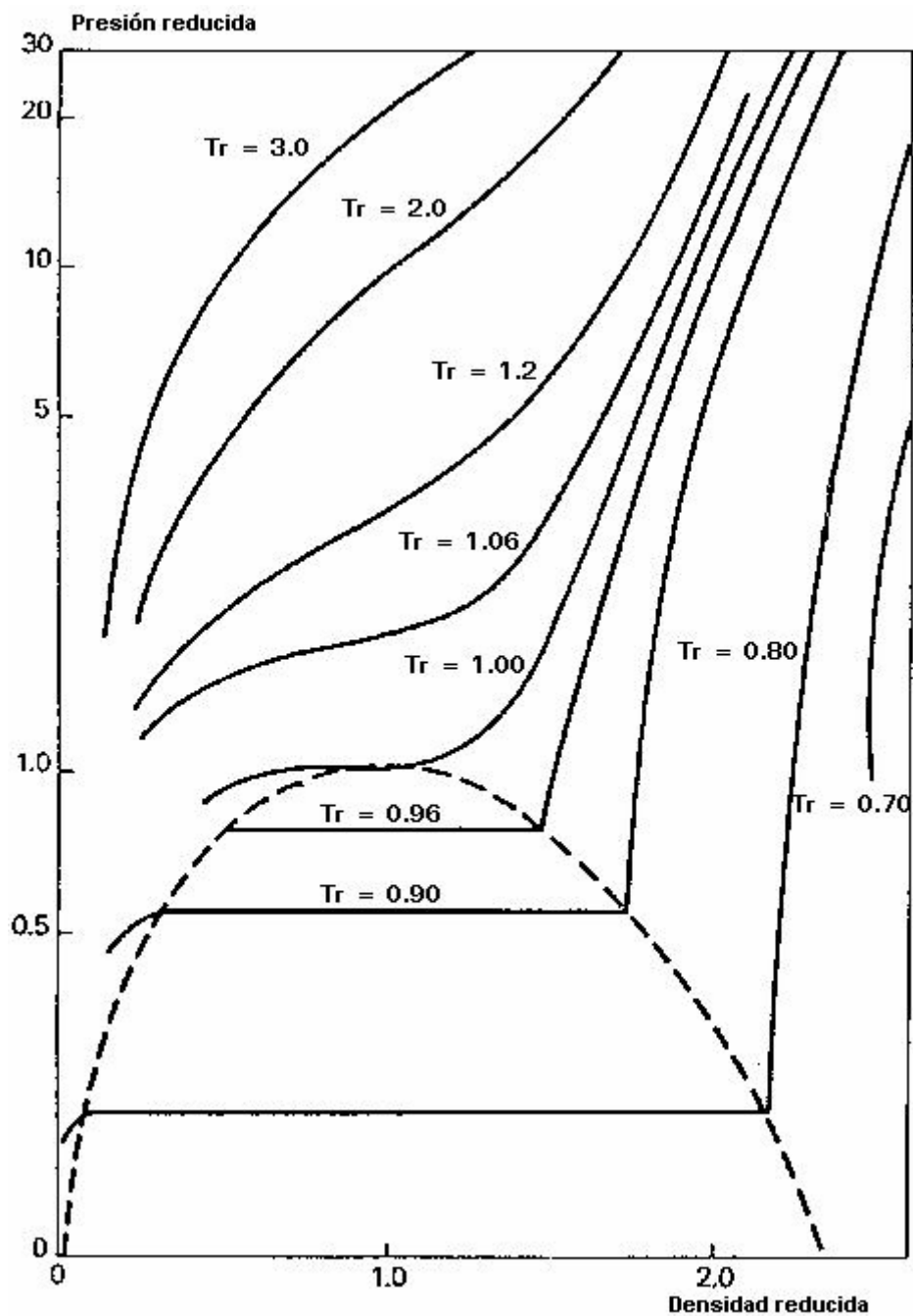


Figura A 1.1. Diagrama PVT generalizado [2].

La capacidad calorífica, la viscosidad, conductividad térmica y el coeficiente de difusión están fuertemente influidos por la densidad en condiciones supercríticas, por lo tanto, los coeficientes de transferencia de materia y de calor van a experimentar cambios notables en esas condiciones en comparación con condiciones subcríticas.

Bazaev y otros [2] midieron las propiedades del tolueno en condiciones supercríticas y subcríticas. Sin embargo, se utilizará una ecuación de estado que permita predecir los datos con cierta exactitud. Existe un gran número de ecuaciones de estado para gases y líquidos puros, las cuales se pueden clasificar en varios grupos [1]:

- Ecuaciones basadas en el principio de los estados correspondientes:
 1. De dos parámetros.
 2. De tres parámetros.
 3. De un gran número de parámetros y otras aproximaciones alternativas.
- Ecuaciones de estado de virial.
- Ecuaciones de estado analíticas.

Las ecuaciones de estado analíticas (Peng-Robinson, Soave) son sencillas de resolver, pero la estimación de densidades en la fase líquida proporciona valores poco fiables.

Hemptonne [3] analizó la precisión de varias ecuaciones de estado para estimar la densidad de diferentes hidrocarburos, encontrado errores en torno al 3% para la ecuación de Lee-Kesler para el benceno. Para las ecuaciones cúbicas como la de Peng-Robinson [4], los errores aumentan con la temperatura siendo importantes en las proximidades del punto crítico.

Para la estimación de las propiedades del tolueno se va a emplear una correlación de tres parámetros basada en el principio de los estados correspondientes, esta ecuación conocida como de Lee-Kesler [4] es adecuada para los cálculos tanto de la zona de fluido supercrítico como en la de líquido comprimido.

El factor de compresibilidad y otras funciones termodinámicas derivadas del mismo, pueden ser representadas a temperatura reducida constante y presión reducida constante por una función que depende linealmente del factor acéntrico de Pitzer, ω [5-8].

$$Z = Z^{(0)} + \omega Z^{(1)} \quad [\text{A 1-1}]$$

En donde $Z^{(0)}$ es el factor de compresibilidad del fluido sencillo y $Z^{(1)}$ representa la desviación del factor de compresibilidad del un fluido real con respecto a $Z^{(0)}$. $Z^{(0)}$ y $Z^{(1)}$ son funciones de la temperatura reducida y de la presión reducida.

Las correlaciones de Pitzer se han usado para calcular los factores de compresibilidad y las entalpías de compuestos no polares y de sus mezclas. Sin embargo, esta aproximación no ha resultado ser buena cuando los cálculos son realizados en la zona crítica, para líquidos a baja temperatura o en líquidos en ebullición.

La ecuación de Lee-Kesler parte de la ecuación de Pitzer y expresa el factor de compresibilidad de un fluido, Z , como un función del factor de compresibilidad para un fluido sencillo, $Z^{(0)}$, y el factor de compresibilidad para un fluido de referencia, $Z^{(r)}$:

$$Z = Z^{(0)} + \frac{\omega}{\omega^{(r)}}(Z^{(r)} - Z^{(0)}) \quad [\text{A 1-2}]$$

Una aproximación similar es utilizada para representar de forma analítica otras funciones relacionadas, como la fugacidad y las desviaciones de la idealidad de la entalpía, la entropía y las capacidades caloríficas a presión y a volumen constante.

El n-octano se ha tomado como el hidrocarburo de referencia, ya que es el hidrocarburo más pesado para el cual hay datos exactos PVT y de entalpía para un rango amplio de condiciones [1]. El factor acéntrico para el n-octano se expresa como $\omega^{(r)}$.

El factor de compresibilidad de tanto el fluido simple $Z^{(0)}$ como el del fluido de referencia $Z^{(r)}$ han sido representados por la siguiente forma reducida de la ecuación de estado de Benedict-Webb-Rubin (BWR):

$$Z = \left(\frac{P_r V_r}{T_r} \right) = 1 + \frac{B}{V_r} + \frac{C}{V_r^2} + \frac{D}{V_r^5} + \frac{c_4}{T_r^3 V_r^2} \left(\beta + \frac{\gamma}{V_r^2} \right) \exp\left(-\frac{\gamma}{V_r^2} \right) \quad [\text{A 1-3}]$$

En donde V_r y T_r corresponden a los valores de volumen reducido y temperatura reducida.

$$B = b_1 - \frac{b_2}{T_r} - \frac{b_3}{T_r^2} - \frac{b_4}{T_r^3}$$

$$C = c_1 - \frac{c_2}{T_r} + \frac{c_3}{T_r^3} \quad [\text{A 1-4}], [\text{A 1-5}], [\text{A 1-6}]$$

$$D = d_1 + \frac{d_2}{T_r}$$

Tabla A 1.2. Constantes de la ecuación [A 1-3].

Constante	Fluido sencillo	Fluido de referencia
b_1	0.1181193	0.2026579
b_2	0.265728	0.331511
b_3	0.154790	0.027655
b_4	0.030323	0.203488
c_1	0.0236744	0.0313385
c_2	0.0186984	0.0503618
c_3	0.0	0.016901
c_4	0.042724	0.041577
$d_1 * 10^4$	0.155488	0.48736
$d_2 * 10^4$	0.623689	0.0740336
β	0.65392	1.226
γ	0.060167	0.03754

La ecuación representa de forma exacta los valores de las propiedades volumétricas y termodinámicas del vapor y del líquido sobre el rango de $T_r = 0.3$ a 4 y $P_r = 0$ a 10 [1].

Para calcular Z del fluido de interés, dadas la temperatura y la presión en primer lugar se calcularán los valores de $T_r (= T / T_c)$ y de $P_r (= P / P_c)$ usando los valores de las propiedades críticas del fluido. Con las constantes de la Tabla A 1-2 y la ecuación [A 1-3] se resuelve para V_r . Calculado V_r se emplea en la primera igualdad de la ecuación [A 1-3] para el fluido sencillo obteniéndose $Z^{(0)}$. El siguiente paso es idéntico pero calculando las constantes para el fluido de referencia, el resultado de este paso será $Z^{(r)}$. Finalmente, con

estos valores y los de los factores acéntricos del fluido de referencia y el del fluido deseado se calcula Z .

La solución de las ecuaciones [A 1-3] y [A 1-4] requieren determinar los valores de las raíces de V_r que resuelven la ecuación. En la Figura A1-2 se muestran los valores de la densidad para el tolueno.

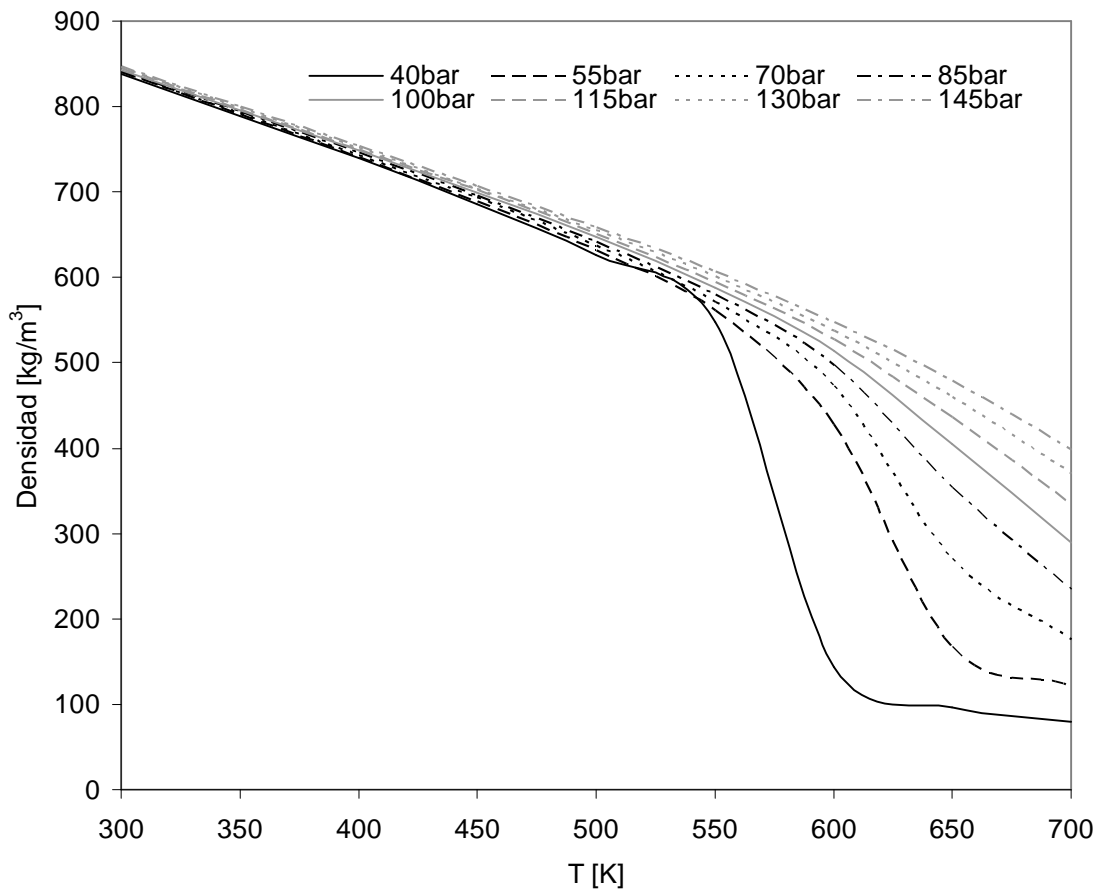


Figura A 1.2. Densidad del tolueno calculada con la ecuación de Lee-Kesler.

A 1.3 Viscosidad.

La viscosidad del tolueno es una propiedad necesaria para calcular el coeficiente de transferencia de materia y calor para la película de líquido que rodea a la partícula.

Todas las técnicas de estimación de viscosidad están basadas o bien en la teoría de Chapman-Enskog [1] o en el principio de los estados correspondientes.

El tratamiento de Chapman-Enskog desarrolla relaciones integrales para las propiedades de transporte cuando las interacciones entre las moléculas son descritas por una función de energía potencial, $\psi(r)$ (r es el diámetro molecular). La solución de primer orden puede ser escrita como:

$$\eta = \frac{(26.69)(MT)^{1/2}}{\sigma^2 \Omega_v} \quad [\text{A 1-7}]$$

η = viscosidad, μPa

M = masa molecular, g/mol

T = temperatura, K

σ = diámetro de esfera rígida, amstrong

Ω_v = integral de colisión.

La ecuación [A 1-7] sólo servirá para estimar la viscosidad de gases a baja presión. Tenemos que conocer el diámetro de colisión σ y la integral de colisión Ω_v . El modelo de potencial de Lennard-Jones 12-6 fue el primero y ha sido el que más a menudo se ha aplicado en la estimación de viscosidad de gases ideales.

$$\psi(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad [\text{A 1-8}]$$

k = constante de Boltzmann,

ε = altura del pozo de potencial (mínimo de energía potencial).

σ es como un diámetro molecular (diámetro de colisión) y es el valor de r (distancia intermolecular) que hace que la función potencial se anule. Neufeld y otros [1] propusieron una ecuación empírica para la integral de colisión.

$$\Omega_v = \left[A(T^*)^{-B} \right] + C[\exp(-DT^*)] + E[\exp(-FT^*)] \quad [A 1-9]$$

$$T^* = \left(\frac{kT}{\varepsilon} \right) \quad [A 1-10]$$

Tabla A 1.3. Constantes para la ecuación [A 1-9].

Constantes.	
A	1.16145
B	0.14874
C	0.52487
D	0.77320
E	2.16178
F	2.43787

La ecuación [A 1 - 9] es aplicable desde $0.3 < T^* < 100$ con una desviación media de solamente 0.064%.

Poling [1] recomiendan el uso de los métodos de Lucas y Chung para estimar las viscosidades en condiciones supercríticas de compuestos polares y apolares. Sólo cerca de la región crítica y en regiones donde la densidad del fluido se aproxima a la del líquido se podrían encontrar errores más grandes. La región de alta exactitud para la correlación corresponde con temperaturas reducidas (T/T_c) más grandes que 0.4 y densidades reducidas (ρ/ρ_c) por debajo de 2.5.

Método de Chung [1,9].

Haciendo uso de la ecuación [A 1-7] con las siguientes expresiones

$$\frac{\varepsilon}{k} = \frac{T_c}{1.2593} \quad [A 1-11]$$

$$\sigma = 0.809V_c^{1/3} \quad [A 1-12]$$

ε/k y T_c están en Kelvin, σ en ángstrom, V_c , volumen crítico, en cm^3/mol . Y por otro lado, haciendo uso de las ecuaciones [A 1-10] y [A 1-11] se obtiene:

$$T^* = 1.2593T_r \quad [A 1-13]$$

El valor de Ω_v en la ecuación [A 1-7] se estimará utilizando [A 1-9]. Chung [1,9] multiplica el lado derecho de la ecuación [A 1-7] por el factor F_c ,

para tener en cuenta la forma molecular y la polaridad de los gases diluidos. De este modo se obtienen las siguientes ecuaciones

$$\eta = 40.785 \frac{F_c (MT)^{1/2}}{V_c^{2/3} \Omega_v} \quad [A 1-14]$$

$$F_c = 1 - 0.2756\omega + 0.059035\mu_r^4 + \kappa \quad [A 1-15]$$

en dónde ω es el factor acéntrico,

κ , es el factor de corrección para sustancias altamente polares como alcoholes y ácidos,

$$\kappa = 0.0682 + 4.704(\text{número grupos} - OH) / M \quad [A 1-16]$$

y μ_r el momento dipolar adimensional

$$\mu_r = 131.3 \frac{\mu}{(V_c T_c)^{1/2}} \quad [A 1-17]$$

μ , momento dipolar, debyes;

T_c , K;

V_c , volumen crítico, cm^3/mol .

Hasta ahora se ha calculado la viscosidad para un gas ideal. Cuando $T_r > 1.5$ y $P_r < 2$ la presión tiene poco efecto sobre la viscosidad, pero cuando $1 < T_r < 1.5$ y cuando $P > P_c$, la presión tiene un efecto muy fuerte sobre la viscosidad. Esta región se corresponde con el fuerte cambio que experimenta la densidad con la presión. En la Figura A 1.3 se muestra un diagrama de fase de viscosidad para gases no polares en donde se observan los efectos anteriormente mencionados.

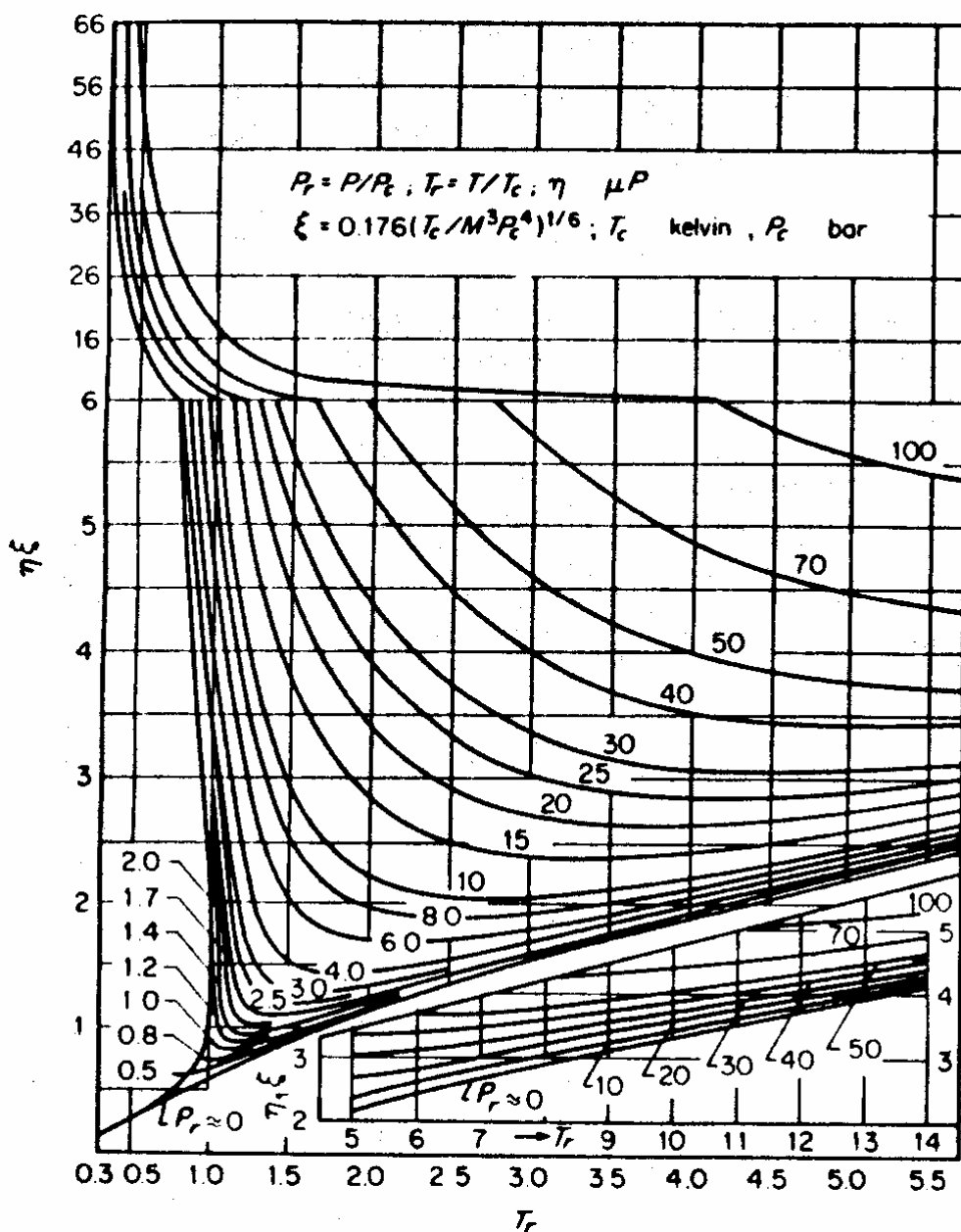


Figura A 1.3. Diagrama generalizado de viscosidad [1].

Para fluidos densos (altas presiones) el método de Chung parte de la ecuación [A 1-7] e introduce factores de corrección empíricos para tener en cuenta el hecho de que el fluido tiene una alta densidad.

$$\eta = \eta^* \frac{36.344(MT_c)^{1/2}}{V_c^{2/3}} \quad [\text{A 1-18}]$$

$$\eta^* = \frac{(T^*)^{1/2}}{\Omega_v} \{F_c [(G_2)^{-1} + E_6 y]\} + \eta^{**} \quad [\text{A 1-19}]$$

T^* , F_c y Ω_v tienen el mismo significado que las ecuaciones [A 1-13], [A 1-15] y [A 1-9] respectivamente.

$$y = \frac{\rho V_c}{6} \quad [\text{A 1-20}]$$

ρ es la densidad molar, mol/cm³.

$$G_1 = \frac{1-0.5y}{(1-y)^3} \quad [\text{A 1-21}]$$

$$G_2 = \frac{E_1 \{ [1 - \exp(-E_4 y)] / y \} + E_2 G_1 \exp(E_5 y) + E_3 G_1}{E_1 E_4 + E_2 + E_3} \quad [\text{A 1-22}]$$

$$\eta^{**} = E_7 y^2 G_2 \exp [E_8 + E_9 (T^*)^{-1} + E_{10} (T^*)^{-2}] \quad [\text{A 1-23}]$$

Los parámetros E_1 a E_{10} están dados en la Tabla A 1.4, son una función lineal del factor acéntrico, ω , del momento dipolar reducido, μ_r , definido por la

ecuación [A 1-17] y por el factor de asociación, κ , definido por la ecuación [A 1-16].

A muy bajas densidades, y se aproxima a cero, G_1 y G_2 se aproximan a la unidad, η^{**} se hace despreciable. En estas condiciones la ecuación [A 1-18] conduce a la ecuación [A 1-14].

Tabla A 1.4. Coeficientes en el método de Chung para calcular $E_i = a_i + b_i \omega + c_i \mu_r^4 + d_i \kappa$

i	a_i	b_i	c_i	d_i
1	6.324	50.412	-51.680	1189.0
2	$1.210 \cdot 10^{-3}$	$-1.154 \cdot 10^{-3}$	$-6.257 \cdot 10^{-3}$	0.03728
3	5.283	254.209	-168.48	3898.0
4	6.623	38.096	-8.464	31.42
5	19.745	7.630	-14.354	31.53
6	-1.900	-12.537	4.985	-18.15
7	24.275	3.450	-11.291	69.35
8	0.7972	1.117	0.01235	-4.117
9	-0.2382	0.06770	-0.8163	4.025
10	0.06863	0.3479	0.5926	-0.727

Las primeras constantes a_0 y a_1 representan la interacción por efectos apolares mientras que las constantes a_2 y a_3 representan la interacción de tipo polar. Para una especie apolar sólo los dos primeros términos se tienen en cuenta, el tercer término es incluido para sustancias polares y el cuarto término representa las interacciones por puentes de hidrógeno.

Para los líquidos no existe una base teórica comparable a la desarrollada para los gases para poder estimar su viscosidad. La mayoría de las correlaciones para baja temperatura asumen que el logaritmo neperiano de la viscosidad es una función lineal de la temperatura hasta aproximadamente $0.7 T_r$. En la región entre $0.7 T_r$ y cerca del punto crítico existen varias técnicas de estimación basadas en el principio de los estados correspondientes.

El método de Chung tiene una precisión aceptable para estimar la viscosidad de líquidos para todos los compuestos apolares [1,9]. Sin embargo, presenta diferencias apreciables para los compuestos polares y con alta masa molecular. La confianza en los valores suministrados por este método disminuye para T_r inferiores a 0.5.

La cantidad de datos experimentales para temperaturas superiores al punto de ebullición no es grande. Este método precisa valores exactos de las densidades para el rango de cálculo de las viscosidades.

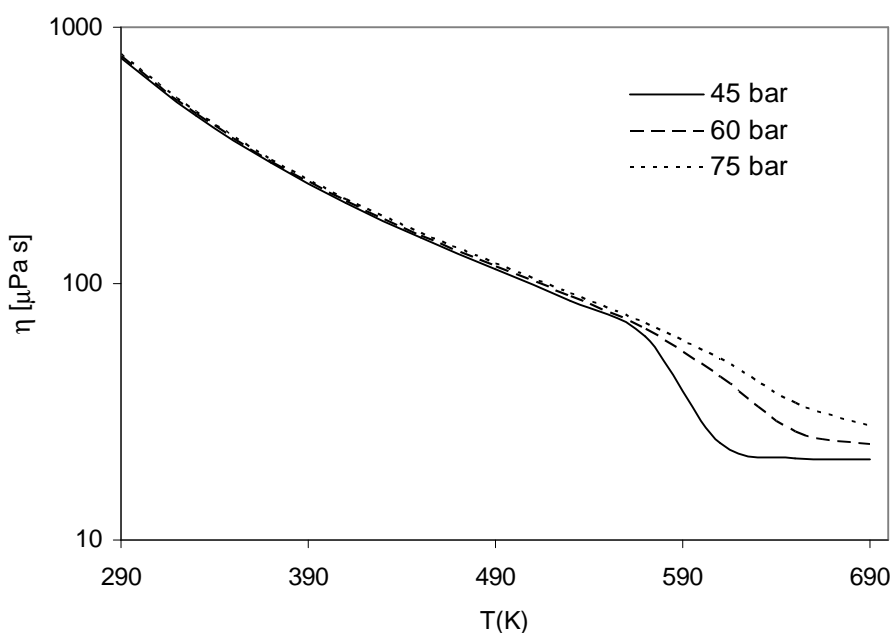


Figura A 1-4. Viscosidad estimada de acuerdo con el método de Chung.

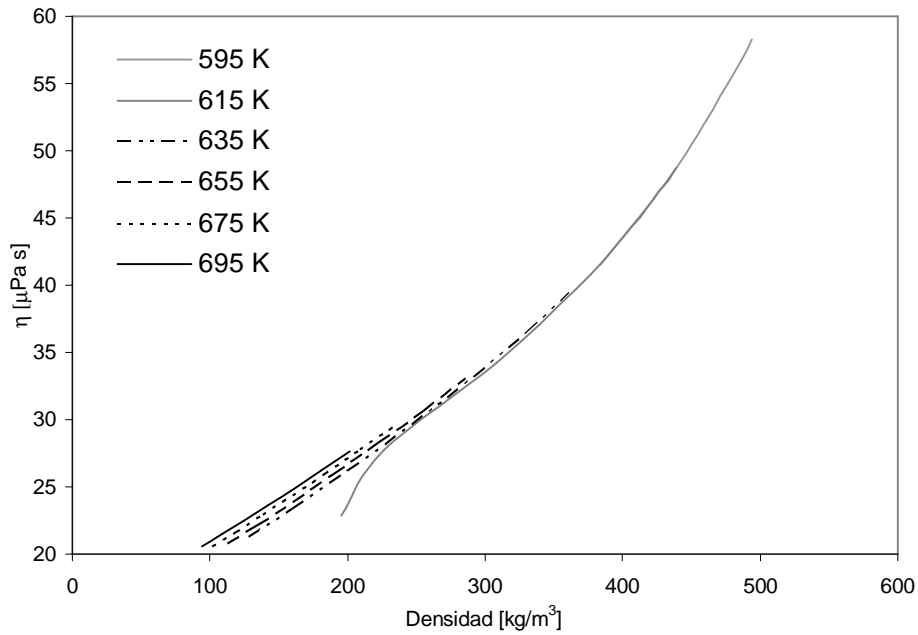


Figura A 1-5. Relación entre la densidad y la viscosidad para diferentes temperaturas.

A 1.4 Conductividad térmica.

La conductividad térmica es una propiedad necesaria para el cálculo de los coeficientes de transferencia de calor entre el fluido y la partícula.

La conductividad térmica de los gases varía entre 10^{-2} y 10^{-1} $\text{W m}^{-1}\text{K}^{-1}$. Para líquidos no metálicos es aproximadamente diez veces más grande. La mayoría de los líquidos orgánicos tienen conductividades térmicas que se encuentran en un corto intervalo $0.10\text{-}0.17$ $\text{W m}^{-1}\text{K}^{-1}$, el agua y otras especies altamente polares tienen valores de k varias veces más grandes.

La teoría cinética de los gases describe una expresión para el cálculo de la conductividad de los gases

$$\lambda = \frac{vLC_v n}{3} \text{ [A 1-24]}$$

v , velocidad molecular media;

C_v , capacidad calorífica a volumen constante;

L , recorrido libre medio;

n , densidad de moléculas;

Las moléculas almacenan energía no sólo por translación, sino también, asociada a la translación y la vibración.

El efecto de la temperatura en la conductividad de gasas a baja presión aumenta con la temperatura. La dependencia exacta es difícil de juzgar, pues depende de otros parámetros: la capacidad calorífica y la viscosidad. La variación de $(d\lambda/dT)$ cambia entre $4 \cdot 10^{-5}$ a $1.2 \cdot 10^{-4}$ W/(m K²) [1].

El efecto de la presión es notable a partir de 10 bar, por debajo se estas condiciones los valores de la conductividad pueden expresarse de acuerdo con la conductividad de gas no denso. Al aumentar la presión, la conductividad aumenta de forma notable. Este aumento es importante en las proximidades del punto crítico, donde la conductividad es muy sensible a los cambios de presión y temperatura. Aumentando la temperatura en la región de baja presión la conductividad aumenta, pero a altas presiones se encuentra el efecto contrario.

La mayoría de los métodos para la estimación de la conductividad en la región de gas denso hacen uso de la densidad del fluido más que de la presión como variable del sistema. La conductividad térmica del gas ideal es necesaria en el método de Stiel y Todos descrito en [1]. El método de Chung [9] la calcula como una parte del procedimiento. El método de Chung se aplica sobre un amplio rango de densidades incluso en la fase líquida. Ninguno de los

métodos tiene una clara superioridad sobre el otro. El método de Stiel y Todos puede presentar errores absolutos entre el 10-20%.

El método de Cheng [1,9] propone la siguiente ecuación para estimar los valores de la conductividad térmica.

$$\lambda = \frac{31.2\eta^{\circ}\Psi}{M'}(G_2^{-1} + B_6y) + qB_7y^2T_r^{1/2}G_2 \quad [A 1-25]$$

λ , conductividad térmica, W/(m K);

η° , viscosidad a baja presión, N s/m²;

M' , masa molecular, kg/mol;

Ψ , f(C_v, ω, T_r);

$$q = 3.586 \cdot 10^{-3} (T_c/M')^{1/2} V_c^{2/3}$$

T , temperatura, K;

T_r , temperatura reducida, T/T_c;

V_c , volumen crítico, cm³/mol;

$$\Psi = 1 + \alpha \left\{ \frac{[0.215 + 0.28288\alpha - 1.061\beta + 0.26665Z]}{[0.6366 + \beta Z + 1.061\alpha\beta]} \right\} \quad [A 1-26]$$

$$\alpha = \left(\frac{C_v}{R} \right) - \frac{3}{2};$$

$$\beta = 0.7862 - 0.7109\omega + 1.3168\omega^2;$$

$$Z = 2.0 + 10.5T_r^2$$

$$y = \frac{V_c}{6 \cdot V} \quad [\text{A 1-27}];$$

$$G_1 = \frac{1 - 0.5y}{(1 - y)^3} \quad [\text{A 1-28}]$$

$$G_2 = \frac{(B_1 / y)[1 - \exp(-B_4 y)] + B_2 G_1 \exp(B_5 y) B_3 G_1}{B_1 B_4 + B_2 + B_3} \quad [\text{A 1-29}]$$

$$B_i = a_i + b_i \omega + c_i \mu_r^4 + d_i \kappa \quad [\text{A 1-30}]$$

Tabla A 1-5. Coeficientes en el método de Chung para calcular

$$E_i = a_i + b_i \omega + c_i \mu_r^4 + d_i \kappa$$

i	a_i	b_i	c_i	d_i
1	2.4166	$7.4824 \cdot 10^{-1}$	$-9.1858 \cdot 10^{-1}$	$1.2172 \cdot 10^2$
2	$-5.0924 \cdot 10^{-1}$	-1.5094	$-4.9991 \cdot 10^1$	$6.9983 \cdot 10^1$
3	6.6107	5.6207	$6.4760 \cdot 10^1$	$2.7039 \cdot 10^1$
4	$1.4543 \cdot 10^1$	-8.9139	$-5.6379 \cdot 10^0$	$7.4344 \cdot 10^1$
5	$7.9274 \cdot 10^{-1}$	$8.2019 \cdot 10^{-1}$	$-6.9369 \cdot 10^{-1}$	6.3173
6	-5.8634	$1.2801 \cdot 10^1$	9.5893	$6.5529 \cdot 10^1$
7	$9.1089 \cdot 10^1$	$1.2811 \cdot 10^2$	$-5.4217 \cdot 10^1$	$5.2381 \cdot 10^2$

En la ecuación [A 1-25] la viscosidad de gas a baja densidad, η^0 , se estimará utilizando la ecuación [A 1-14]. Las desviaciones encontradas para un amplio rango de presiones fueron usualmente inferiores al 5-8% [1]. Hasta la fecha, los desarrollos teóricos no han sido exitosos a la hora de formular una expresión exacta para calcular la conductividad térmica.

Existen pocos datos confiables para las conductividades a temperaturas que exceden la temperatura $T_r = 0.65$. Si el líquido no es polar y la temperatura reducida es superior aproximadamente a 0.8, se puede emplear el método de Chung.

Para la estimación de los datos para el tolueno para temperaturas $T_r < 0.8$ ($T < 473$ K) se realizará con el método de Chung.

En la Figura A1.5 se presenta la conductividad térmica del tolueno estimada por medio del método de Cheng.

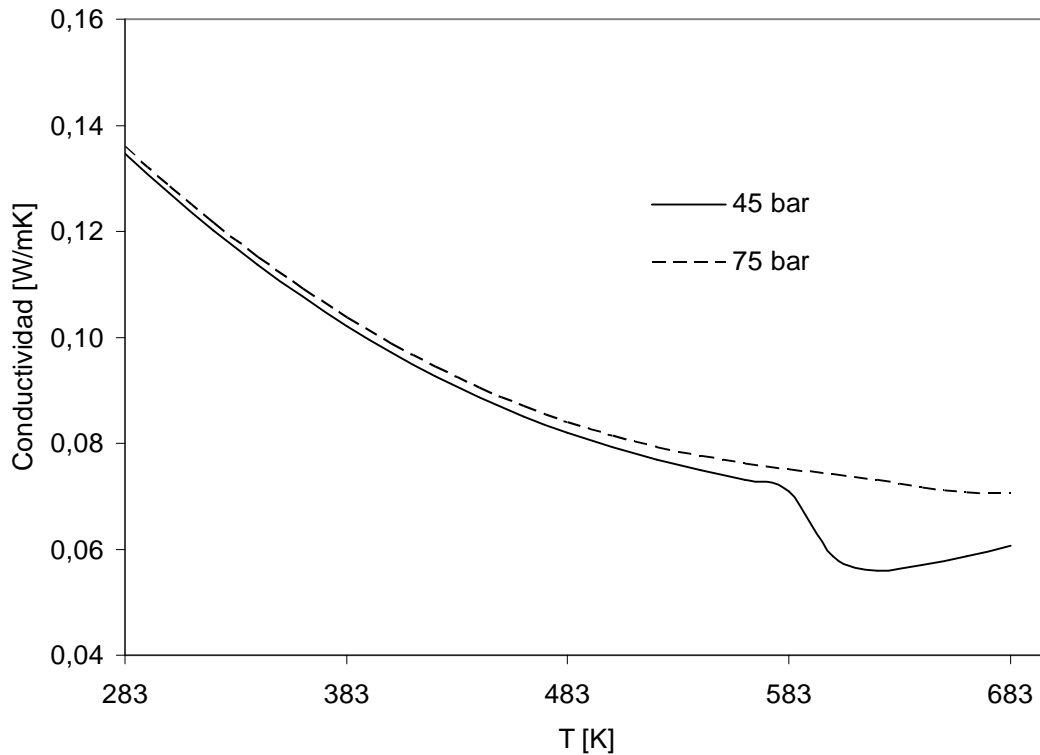


Figura A1.6. Conductividad del tolueno: método de Chung.

A 1.5 Capacidad calorífica.

La capacidad calorífica es necesaria para calcular los coeficientes de transferencia de calor. El valor de la capacidad calorífica puede estimarse utilizando las ecuaciones de estado.

La capacidad calorífica de los líquidos no es una función fuertemente dependiente de la temperatura excepto para T_r por encima de 0.7 a 0.8. Normalmente los métodos de contribución de grupo y los basados en los estados correspondientes son utilizados para su estimación, uno de estos últimos es el propuesto por Prausnitz [1],

$$\frac{C_p^r}{R} = \frac{C_p - C_p^0}{R} = 1.586 + \frac{0.49}{1 - T_r} + \omega \left[4.2775 + \frac{6.3(1 - T_r)^{1/3}}{T_r} + \frac{0.4355}{1 - T_r} \right] \quad [\text{A 1-31}]$$

La termodinámica clásica define las siguientes relaciones,

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P \quad [\text{A 1- 32}]$$

$$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad [\text{A 1- 33}]$$

En dónde C_p y C_v son las capacidades caloríficas a presión y volumen constante respectivamente. La diferencia entre ambas propiedades puede ser encontrada a través de las ecuaciones de estado:

$$C_p = C_v - T \frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P^2}{\left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T} = C_v - T \frac{\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V^2}{\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T} \quad [\text{A 1-34}]$$

La C_p de partida se obtiene de la C_v residual junto con la ecuación [A 1-34] integrando la relación en derivadas parciales:

$$\left(\frac{\partial C_v}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2} \right)_V \quad [\text{A 1-36}]$$

$$\frac{C_p}{R} = \frac{C_p^o}{R} - \left(\frac{C_p - C_p^o}{R} \right) = \frac{C_p^o}{R} + \frac{C_p^r}{R} =$$

$$\frac{C_p^o}{R} - 1 - \left(\frac{C_v^o - C_v}{R} \right) + \frac{C_p - C_v}{R} = \quad [A 1-37]$$

$$\frac{C_p^o}{R} - 1 - T \int_v^{\infty} \left[\left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2} \right)_v \right]_T dV - T \frac{\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v^2}{\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T}$$

La correlación propuesta por Lee-Kesler [5] establece

$$\frac{C_p - C_p^o}{R} = \left(\frac{C_p - C_p^o}{R} \right)^{(o)} + \frac{\omega}{\omega^{(r)}} \left[\left(\frac{C_p - C_p^o}{R} \right)^{(r)} - \left(\frac{C_p - C_p^o}{R} \right)^{(o)} \right] \quad [A 1-38]$$

En dónde los valores para las funciones de salida:

$$\frac{C_v - C_v^o}{R} = \frac{2(b_3 + 3b_4/T_r)}{T_r^2 V_r} - \frac{3c_3}{T_r^3 V_r^2} - 6E \quad [A 1-39]$$

$$\frac{C_p - C_p^o}{R} = \frac{C_v - C_v^o}{R} - 1 - Tr \frac{\left(\frac{\partial P_r}{\partial T_r} \right)_{V_r}^2}{\left(\frac{\partial P_r}{\partial V_r} \right)_{T_r}} \quad [A 1-40]$$

$$\left(\frac{\partial P_r}{\partial T_r}\right)_{V_r} = \frac{1}{V_r} \left\{ 1 + \frac{b_1 + \frac{b_3}{T_r^2} + \frac{2b_4}{T_r^3}}{V_r} + \frac{c_1 - 2\frac{c_3}{T_r^3}}{2V_r^2} + \frac{d_1}{5V_r^5} - \frac{2c_4}{T_r^3 V_r^2} \left[\left(\beta + \frac{\gamma}{V_r^2} \right) \exp\left(\frac{-\gamma}{V_r^2}\right) \right] \right\}$$

[A 1-41]

$$\left(\frac{\partial P_r}{\partial V_r}\right)_{T_r} = \frac{-T_r}{V_r^2} \left\{ 1 + \frac{2B}{V_r} + \frac{3C}{V_r^2} + \frac{6D}{V_r^5} + \frac{c_4}{T_r^3 V_r^2} \left[3\beta + \left\{ 5 - 2\left(\beta + \frac{\gamma}{V_r^2} \right) \right\} \frac{\gamma}{V_r^2} \right] \exp\left(-\frac{\gamma}{V_r^2}\right) \right\}$$

[A 1-42]

$$E = \frac{c_4}{2T_r^3 \gamma} \left\{ \beta + 1 - \left(\beta + 1 + \frac{\gamma}{V_r^2} \right) \exp\left(-\frac{\gamma}{V_r^2}\right) \right\}$$

[A 1-43]

El valor del resto de los coeficientes es el mismo que se indicó en el apartado de la estimación de la densidad para la ecuación de estado de Lee-Kesler [5].

En la Figura A1.7 se muestra la capacidad calorífica del tolueno calculada utilizando las ecuaciones anteriores.

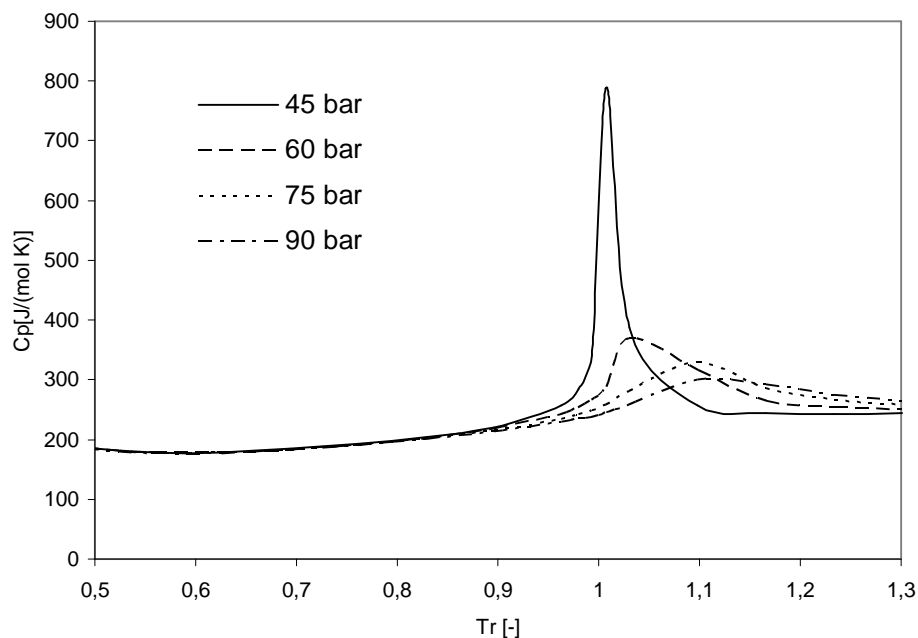


Figura A 1.7. Capacidad calorífica calculada con la ecuación de estado de Lee-Kesler.

A 1.6 Coeficiente de difusión.

Se puede afirmar que en general no existen teorías confiables para la estimación de los coeficientes de difusión en fluidos supercríticos ni tampoco existen muchos datos de coeficientes de difusión en fluidos supercríticos.

Existen diferentes ecuaciones en la región de fluido supercrítico y próximo a líquido Catchpole-King [10] o Chao-Hong He [11]. Sun y Chen [12-14] midieron los coeficientes de difusión de traza de diferentes hidrocarburos hasta la región crítica. Utilizando todos los datos experimentales: benceno, tolueno, mesitileno, naftaleno, p-xileno en ciclohexano o n-hexano o etanol establecieron una correlación.

La ecuación de Sun-Chen está basada en la de Stokes-Einstein y se puede escribir:

$$\frac{D_{12}}{T} = \frac{1.23 \cdot 10^{-14}}{\mu_2^{0.796} V_{c1}^{0.503}} \quad [A 1 - 44]$$

D_{12} = difusión de traza de 1 en 2, m²/s

T = temperatura en Kelvin.

μ_2 = viscosidad del disolvente, N s/m²

V_{c1} = volumen molar crítico del soluto, m³/kmol.

La correlación representa los datos con un error medio del 4% y un error máximo del 13%.

En la extracción supercrítica de las pizarras el bitumen extraído es una mezcla de diluida de diferentes hidrocarburos de varias masas moleculares en la que la composición del soluto no está bien caracterizada.

De la anterior expresión se observa la siguiente dependencia para cada soluto:

$$\frac{D_{12}}{T} \propto \mu_2^{-0.798} \quad [\text{A 1- 45}]$$

Tomando como condiciones de referencia las del punto crítico del tolueno, la anterior expresión se transforma en:

$$D_{bt} = D_{bt}^c \left(\frac{T}{T_c} \right) \left(\frac{\mu_c}{\mu} \right)^{0.798} \quad [\text{A 1- 46}]$$

D_{bt} = difusividad del bitumen en tolueno, m^2/s

D_{bt}^c = difusividad del bitumen en tolueno en el punto crítico, m^2/s

T_c y μ_c temperatura crítica y viscosidad crítica del tolueno.

El valor del D_{bt}^c será uno de los parámetros ajustables en el modelo propuesto.

Del diagrama generalizado de viscosidad de la Figura A 1-3 se estima la viscosidad del tolueno en el punto crítico, siendo su valor $2.242 \cdot 10^{-5} \text{ N/m}^2\text{s}$.

Tabla A 1-6. Estimación del coeficiente de difusión crítico con la ecuación de Sun-Chen.

	$V_c [\text{cm}^3/\text{mol}]$	$10^8 D_{12}^c [\text{m}^2/\text{s}]$
Heptano	428.0	5.601
Dodecano	754.0	4.213
Etilbenceno	374.0	5.994
p-cresol	277.0	6.972
Naftaleno	407.0	5.745

Un valor medio del D_{bt}^c , para la mezcla que constituye el bitumen, será $5.5 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$. Con este valor se ha calculado la Figura A 1.8.

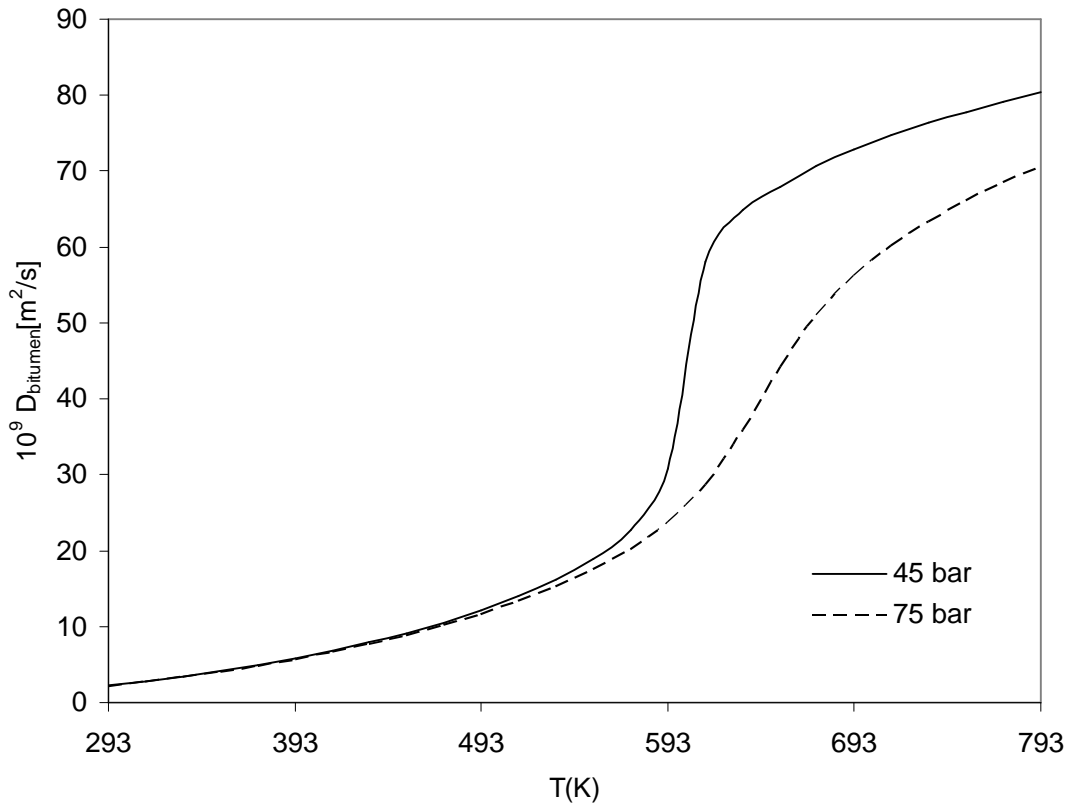


Figura A 1.8 D_{bitumen} estimado con la ecuación Sun-Chen.

A 1.7. Programas escritos en Mathematica para realizar el cálculo de las propiedades termodinámicas.

(*CALCULO DE LAS PROPIEDADES TERMODINÁMICAS*)

```

propiedad[t_, tc_, p_, pc_, vc_, w_, mm_, mu_] :=
Module[{tr, pr, wr, Bo, Co, Do, Br, Cr, Dr, bo1, bo2, bo3, bo4, co1, co2,
co3, co4, do1, do2, betao, gammao, br1, br2, br3, br4, cr1, cr2, cr3,
cr4, dr1, dr2, betar, gammar, uno, R, cero, one1, zero1,
zo, zr, z, dm, mur, k, Fc, TT, visideal, Cp, Cv, alfa, bet, zz, phi, q, y,
B1, B2, B3, B, B5, B6, B7, G1, G2, omv, GG1, GG2, E1, E2, E3, E4, E5,
E6, E7, E8, E9,

```

cpideal}, E10, vis1, vis2, cvo, dpdto, dpdvo, cpo, cvr, dpdtr, dpdvr, cpr, cp,

$$R = 8.314; (*J/(K mol)*)$$

$$wr = .3978;$$

(*TOLUENO*)

$$tr = t/tc; (*Print["Tr = ", tr]; *)$$

$$pr = p/pc; (*Print["Pr = ", pr]; *)$$

(*Constantes de la ecuación de Lee - Kesler para el fluido simple*)

$$bo1 = .1181193;$$

$$bo2 = .265728;$$

$$bo3 = .154790;$$

$$bo4 = .030323;$$

$$co1 = .0236744;$$

$$co2 = .0186984;$$

$$co3 = .0;$$

$$co4 = .042724;$$

$$do1 = .155488 * 10^{-4};$$

$$do2 = .623689 * 10^{-4};$$

$$betao = .65392;$$

$$gammao = .060167;$$

$$Bo = bo1 - (bo2/tr) - (bo3/tr^2) - (bo4/tr^3);$$

$$Co = co1 - (co2/tr) + (co3/tr^3);$$

$$Do = (do1 + (do2/tr));$$

(*Constantes de la ec. de Lee - Keslern para el fluido de referencia, n - OCTANO*)

$$br1 = .2026579;$$

$$br2 = .331511;$$

$$br3 = .027655;$$

$$br4 = .203488;$$

$$cr1 = .0313385;$$

$$cr2 = .0503618;$$

$$cr3 = .016901;$$

$$cr4 = .041577;$$

$$dr1 = .48736 * 10^{-4};$$

$$dr2 = .0740336 * 10^{-4};$$

$$betar = 1.226;$$

$$gammarr = .03754;$$

$$Br = br1 - (br2/tr) - (br3/tr^2) - (br4/tr^3);$$

$$Cr = cr1 - (cr2/tr) + (cr3/tr^3);$$

$$Dr = (dr1 + (dr2/tr));$$

$$\text{one} = \text{FindRoot}[vro - (tr/pr) * (1 + (Bo/vro) + (Co/vro^2) + (Do/vro^5) + (co4/(tr^3*vro^2)) * (betao + gammao/vro^2) * \text{Exp}[-gammao/vro^2]) == 0, \{vro, .01\}, \text{MaxIterations} \rightarrow 150];$$

```
t1 = Table[{vro - (tr/pr)*(1 + (Bo/vro) + (Co/vro^2) +
(Do/vro^5) +
(co4/(tr^3*vro^2))*(betao + gammao/vro^2)*Exp[-gammao/vro^2]),
vro}, {vro, .3, .6, .05}];
```

```
one1 = FindRoot[vrr - (tr/pr)*(1 + (Br/vrr) + (Cr/vrr^2) +
(Dr/vrr^5) +
(cr4/(tr^3*vrr^2))*(betar + gammar/vrr^2)*Exp[-gammar/vrr^2]) == 0,
{vrr, .01}, MaxIterations -> 150];
```

(*FACTOR DE COMPRESIBILIDAD*)

```
zo = pr*one[[1, 2]]/tr;
zr = pr*one1[[1, 2]]/tr;
z = zo + (w/wr)*(zr - zo);
(*Print[" Factor de compresibilidad (z)= ", z];*)
```

(*VOLUMEN MOLAR Y DENSIDAD

```
v = m3/mol
d = kg/m3 *)
```

(*¡¡¡Cuidado la presión la introducimos en MPa !!!*)

```
v = z*R*t/(p*10^6);
```

```
d = mm/(v*1000);
dm = d/(1000*mm);
```

```
(*Print["Volumen molar(m3/mol) = ", v];
Print["Densidad(kg/m3) = ", d] *)
```

(*CONDUCTIVIDAD TÉRMICA*)

```
mur = 131.3*mu/(vc*tc)^(1/2);
```

```
(* k = 0.0682 + 4.704*(nOH/mm);*)
k = 0;
```

```
Fc = 1 - 0.2756*w + 0.059035*mur^4 + k;
```

```
TT = 1.2593*(t/tc);
```

```
omv = 1.16145*TT^-0.14874 + 0.52487*Exp[-0.77320*TT] +
2.16178*Exp[-2.43787*TT];
```

```
visideal = 10^-7*(40.785*Fc*(mm*t)^.5/(vc^(2/3)*omv));
```

(*viscosidad en Pas*)

(* Cp = J/(mol K)*)

```
Cp = R*(3.866 + 3.558*10^-3*t + 13.356*10^-5*t^2 -
18.659*10^-8*t^3 +
7.690*10^-11*t^4);
```

```

Cv = Cp + R;

alfa = (Cv/R) - (3/2);

bet = 0.7862 - 0.7109*w + 1.3168*w^2;

zz = 2.0 + 10.5*tr^2;

phi =
1 + alfa((0.215 + 0.28288*alfa - 1.061*bet + 0.26665*zz)/(0.6366 +
bet*zz + 1.061*alfa*bet));

q = 3.586*10^-3*(tc/(mm*10^-3))^1.5/vc^(2/3);

y = vc/(6*(v*10^6));(*los dos volúmenes en cm^3/mol*)

B1 = 2.4166 + 7.4824*10^-1*w - 0.91858*mu^4
+ 121.72*k;
B2 = -.50924 + -1.5094*w - 49.991*mu^4 + 69.983*k;
B3 = 6.6107 + 5.6207*w + 64.760*mu^4 + 2.7039*k;
B4 = 14.543 - 8.9139*w - 5.63790*mu^4 + 74.344*k;
B5 = 0.792740 + .82019*w - 0.69369*mu^4 + 6.3173*k;
B6 = -5.8634 + 12.801*w - 9.5893*mu^4 + 65.529*k;
B7 = 91.089 + 128.11*w - 54.217*mu^4 + 523.81*k;

G1 = (1 - 0.5*y)/(1 - y)^3;

G2 = (B1*((1 - Exp[-B4*y])/y) + B2*G1*Exp[B5*y] + B3*G1)/(B1*B4 + B2 + B3);

cond = (31.2*visideal*phi/(mm*10^-3))*(G2^-1 + B6*y) +
q*B7*y^2*tr^1.5*G2 ;(*Print["conduc = ", cond]*)

```

(*METODO DE CHUNG PARA ESTIMAR LA VISCOSIDAD :

```

vis = microP poise;
T = temperatura, K;
M = masa molecular en g/mol;
Tc = temperatura crítica, K;
Vc = volumen crítico, cm^3/mol;
omega = factor acéntrico;
den = densidad molar, mol/cm3;
mu = momento dipolar, debye;
nOH = número de grupos - OH;

```

*)

```

(*T = 290;
Vc = 72.4;
Tc = 405.50;
omega = 0.256;
M = 17.031;
mu = 1.47;
den = 9.18*10^-3;
nOH = 0;*)

```

$$GG1 = (1 - 0.5*y)/(1 - y)^3;$$

$$\begin{aligned} E1 &= 6.324 + 50.412*w - 51.680*mu^4 + 1189*k; \\ E2 &= 1.210*10^{-3} - 1.154*10^{-3}*w - 6.257*10^{-3}*mu^4 + 0.03728*k; \\ E3 &= 5.283 + 254.209*w - 168.48*mu^4 + 3898.0*k; \\ E4 &= 6.623 + 38.096*w - 8.464*mu^4 + 31.42*k; \\ E5 &= 19.745 + 7.630*w - 14.354*mu^4 + 31.53*k; \\ E6 &= -1.900 - 12.537*w + 4.958*mu^4 - 18.15*k; \\ E7 &= 24.275 + 3.450*w - 11.291*mu^4 + 69.35*k; \\ E8 &= 0.7972 + 1.117*w + .01235*mu^4 - 4.117*k; \\ E9 &= -0.2382 + 0.0677*w - 0.8163*mu^4 + 4.025*k; \\ E10 &= 0.06863 + 0.3479*w + 0.5926*mu^4 - 0.727*k; \end{aligned}$$

$$GG2 = (E1*((1 - \text{Exp}[-E4*y])/y) + E2*GG1*\text{Exp}[E5*y] + E3*GG1)/(E1*E4 + E2 + E3);$$

$$\text{vis2} = E7*y^2*GG2*\text{Exp}[E8 + E9*(TT)^{-1} + E10*(TT)^{-2}];$$

$$\text{vis1} = (TT)^{0.5}*Fc*(GG2^{-1} + E6*y)/\text{omv} + \text{vis2};$$

$$\text{visdad} = \text{vis1}*36.344*(\text{mm}*tc)^{0.5}/vc^{(2/3)};$$

(*Asi la viscosidad esta expresada en micropoises*)

$$\text{vix} = \text{visdad}*10^{-1}; (*Asi lo está en microPas*)$$

$$(*\text{Print}["\text{viscosidad}=", \text{vix}]*)$$

(*CAPACIDAD CALORÍFICA*)

$$\begin{aligned} \text{cvo} &= 2*(bo3 + 3bo4/tr)/(one[[1, 2]]*tr^2) - 3 co3/(one[[1, 2]]^2*tr^3) - \\ 6*(& \\ & \text{co4}/(2 tr^3*\text{gammao}))*(\end{aligned}$$

$$\text{betao} + 1 - (\text{betao} + 1 + \text{gammao}/one[[1, 2]]^2) \text{Exp}[-\text{gammao}/one[[1, 2]]^2];$$

$$\begin{aligned} \text{dpdto} &= (1 + (bo1 + bo3/tr^2 + 2*bo4/tr^3)/ \\ & one[[1, 2]] + (co1 - 2*co3/tr^3)/(2*one[[1, 2]]^2) + \\ & do1/(5*one[[1, 2]]^5) - (\\ & 2*co4/(one[[1, 2]]^2*tr^3))*((\text{betao} + \text{gammao}/one[[1, 2]]^2)* \\ & \text{Exp}[-\text{gammao}/one[[1, 2]]^2])/one[[1, 2]]; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{dpdvo} &= -(tr/one[[1, 2]]^2)* \\ & (1 + 2*Bo/one[[1, 2]] + 3*Co/one[[1, 2]]^2 + 6*Do/one[[1, 2]]^5 + \\ & (\text{co4}/(one[[1, 2]]^2*tr^3))(\\ & 3*\text{betao} + (5 - 2*(\text{betao} + \text{gammao}/one[[1, 2]]^2))* \\ & \text{gammao}/one[[1, 2]]^2*\text{Exp}[-\text{gammao}/one[[1, 2]]^2]); \end{aligned}$$

$$\text{cpo} = \text{cvo} - 1 - tr*(\text{dpdto})^2/\text{dpdvo};$$

$$\begin{aligned} \text{cvr} &= \\ & 2(\text{br3} + 3br4/tr)/(one[[1, 2]]*tr^2) - 3cr3/(one[[1, 2]]^2*tr^3) - 6*(\\ & \text{cr4}/(2 tr^3*\text{gammarr}))*(\end{aligned}$$

$$\text{betarr} + 1 - (\text{betarr} + 1 + \text{gammarr}/one[[1, 2]]^2)* \text{Exp}[-\text{gammarr}/one[[1, 2]]^2];$$

$$\begin{aligned} dpdtr = & (1 + (br1 + br3/tr^2 + 2br4/tr^3)/ \\ & one1[[1, 2]] + (cr1 - 2cr3/tr^3)/(2*one1[[1, 2]]^2) + \\ & dr1/(5*one1[[1, 2]]^5) - (\\ & 2cr4/(one1[[1, 2]]^2*tr^3))*((betar + gammar/one1[[1, 2]]^2)* \\ & Exp[-gammar/one1[[1, 2]]^2])/one1[[1, 2]]; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} dpdvr = & -(tr/one1[[1, 2]]^2)* \\ & (1 + 2*Br/one1[[1, 2]] + 3Cr/one1[[1, 2]]^2 + 6*Dr/one1[[1, 2]]^5 + \\ & (cr4/(one1[[1, 2]]^2*tr^3))(\\ & 3*betar + (5 - 2*(betar + gammar/one1[[1, 2]]^2))* \\ & gammar/one1[[1, 2]]^2)*Exp[-gammar/one1[[1, 2]]^2]); \end{aligned}$$

$$cpr = cvr - 1 - tr*(dpdtr)^2/dpdvr;$$

$$cp = cpo + (w/wr)*(cpr - cpo);$$

$$\begin{aligned} cpideal = & (3.866 + 3.558*10^{-3}*t + 13.356*10^{-5}* \\ & t^2 - 18.659*10^{-8}*t^3 + 7.690*10^{-11}*t^4); \end{aligned}$$

$$cpreal = (cp + cpideal)*R;$$

(*COEFICIENTE DE DIFUSIÓN m²/s*)

$$cdifusion = 5.5*10^{-8}*tr*(2.242*10^{-5}/(vix\ 10^{-6}))^{0.798}$$

A 1.8 Bibliografía.

A1-[1] E. P. Poling, J.M. Prausnitz and J.P. O'Connell. "Properties of Gases and Liquids", McGrawHill, 2001, Fifth Edition.

A1-[2] A.R. Bazaev, I. M.Abdulagatov, J. W. Magee, E. A. Bazaev and M. G. Rabezki. "PVT Measurements for Toluene in the Near-Critical and Supercritical Regions". J. Chem. Eng. Data 2001, 46, 1089-1094.

A1-[3] J.C Hemptinne and J.C, Ungerer. "Accuracy of the volumetric predictions of some important equations of state for hydrocarbons,including a modified version of the Lee-Kesler method". Fluid Phase Equilibria 106, 81-109,1995.

A1-[4] D. Y. Peng, D. B. Robinson. "A new two-constant equation of state." .Ind. Eng.Chem. Fundam. 15:59-64, 1976.

A1-[5] B. I. Lee and M. G. Kesler . “A Generalized Thermodynamic Correlation Based on Three-Parameter Corresponding States”. *AIChE Journal* 21, 3, 510-527, 1975.

A1-[6] Curl, R. F. and Pitzer, K. F .”Volumetric Thermodynamic Properties of Fluids: Enthalpy, Free Energy, and Entropy”. *Ind. Eng. Chem.* 50, 256, 1958.

A1-[7] K.F Pitzer and R.F Curl. “Volumetric and Thermodynamic Properties of Fluids: Empirical Equation for the Second Virial Coefficient”. *J. Am.Chem.Soc.*, 79, 2369, 1957.

A1-[8] K.F Pitzer and R.F Curl. “The Volumetric and Thermodynamic Properties of Fluids: Compresibility Factor, Vapor Pressure and Entropy of Vaporization”, *J.Am.Chem.Soc.*, 77, 3433, 1955.

A1-[9] T. Chung. “Generalized Multiparameter Correlation for Nonpolar and Polar Fluid Transport Properties”. *Ind. Eng.Chem.Res.* 1988, 27, 671-679.

A1-[10] Chao-Hong He, Yong-Sheng Yu, Wei-Ke Su. “Tracer diffusion coefficients of solutes in supercritical solvents”. *Fluid Phase Equilibria*, 142, 281-286, (1998).

A1-[11] Catchpole, O. J, King, M. B. “Measurement and correlation of binary diffusion coefficients in near critical fluids”. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 33, 1828-1837, (1994).

A1-[12] C.K.J. Sun and S.H. Chen. “Tracer diffusion of hydrocarbons in liquid cyclohexane up to its critical temperature”. *AIChE Journal*, 31, 9, 1510-1515, (1985).

A1-[13] C.K.J. Sun and S.H. Chen “Diffusion of benzene, toluene, naftalene and phenanthrene in supercritical dense 2,3 –dimetilbutane”. *AIChE Journal*, 31, 11, 1904-1910, (1985).

[14] C.K.J. Sun and S.H. Chen.(1986)Tracer diffusion in dense Ethanol:a generalized correlation for nonpolar and hydrogen-bonded solvents.AIChE Journal,32,8,1367-1371.

**A 2. ESTUDIO DE LA OPERABILIDAD DE
LA PLANTA CON LA INSTALACIÓN DE UNA
VÁLVULA DE CONTROL.**

A 2. Estudio de la operabilidad de la planta con la instalación de una válvula de control automática.

A 2.1 Introducción.

El control de las variables de operación en una planta de extracción supercrítica requiere de la automatización de la misma. Este hecho es de especial relevancia en instalaciones como la descrita en este trabajo, en la cual se opera bajo unas condiciones bastante severas y en ocasiones durante largos periodos de tiempo.

La temperatura del fluido a la entrada del extractor debe ser regulada con un controlador PID, de este modo se conseguirá una operación estable en el lecho de extracción.

La presión en el lecho fijo se regula con una válvula que se encuentra aguas abajo del lecho fijo. Para poder operar la válvula de control esta debe operarse a temperaturas más moderadas que las de extracción. Por ello, la corriente que abandona el extractor será enfriada hasta una temperatura inferior a 40°C.

El caudal a través de la instalación se controla utilizando bombas de desplazamiento positivo que garantizan un caudal constante que sólo depende de la velocidad con la que opere el motor de la bomba.

De acuerdo con lo anteriormente expuesto la presión en el lecho debe ser controlada bien por el operador de la planta o bien utilizando una válvula de control regulada por un controlador PID. El uso de una bomba de desplazamiento positivo descartaría esta alternativa si no fuera por el hecho de que los fluidos supercríticos presentan una compresibilidad similar a las de los gases. De este modo las perturbaciones que pudiera generar la operación de la válvula de control al abrirla o cerrarla serían amortiguadas por el volumen de fluido supercrítico existente en el extractor y en el horno. Sin embargo, las variables de operación aguas abajo, más concretamente el caudal y la presión, podrían sufrir fuertes oscilaciones. Estos cambios podrían dañar los aparatos de medida por los frecuentes golpes de presión provocados por la válvula de control.

Pocos datos son conocidos de la operación en continuo de instalaciones de este tipo bajo condiciones supercríticas. Por ello, este

apartado tiene un gran valor desde el punto de vista de la aplicación práctica de los resultados a plantas que operan con fluidos supercríticos operando en condiciones similares.

El objetivo es minimizar la variabilidad en la presión a la salida de la válvula de control y el caudal.

A 2.2. Metodología.

La instalación para la extracción en condiciones supercríticas se ha operado sin ninguna carga de mineral de extracción. El lecho fijo se ha llenado con anillos metálicos de acero inoxidable AISI 316L y se ha operado bajo diferentes condiciones de operación durante una hora. En la Figura A2.1 se muestra un esquema de la instalación así como las variables cuyo valor se ha medido en condiciones de operación estable de los controladores.

En la Tabla A 2.1 se indican las condiciones de operación fijadas en los tres controladores de los cuales consta la instalación y las variables medidas en cada experimento. Los experimentos se han realizado por duplicado y los datos de proceso se han tomado cada 30 segundos.

Tabla A 2.1 . Diseño experimental 2^3 para el estudio de la operabilidad de la planta.

Experimento	P (bar)	T (°C)	F* (%)	P(-)	T(-)	F(-)
1	55	325	40	-	-	-
2	55	325	80	-	-	+
3	55	375	40	-	+	-
4	55	375	80	-	+	+
5	85	325	40	+	-	-
6	85	325	80	+	-	+
7	85	375	40	+	+	-
8	85	375	80	+	+	+

F* representa el porcentaje del máximo caudal que proporcionan las bombas de desplazamiento positivo.

A 2.3. Resultados experimentales y discusión.

El diseño estadístico de experimentos proporciona una sistemática para resolver y analizar experimentos que están formados por un gran número de variables. En este sentido existen diferentes aproximaciones como el método simplex, la respuesta en superficie o el método de Taguchi.

La ventaja del método de Taguchi es que muchas variables pueden ser optimizadas simultáneamente, es por ello que este método ha sido ampliamente utilizado en la industria.

La mayoría de las aplicaciones del método de Taguchi están encaminadas a optimizar problemas con una única variable respuesta. Sin

embargo más frecuentemente de lo que parece los problemas requieren optimizar varias variables simultáneamente. En este apartado se desea reducir la variabilidad de la presión y el caudal después de la válvula de expansión.

La metodología de Taguchi [1] propone la combinación de las variables respuesta para generar un único parámetro. Esta función se puede categorizar en tres niveles:

- cuanto más grande la respuesta tanto mejor “larger the better”,
- cuanto más pequeña tanto mejor “smaller the better”,
- una respuesta nominal “nominal the best”.

Las variables identificadas en el proceso aparecen identificadas en la Figura A2.1. Como variables de control se van a considerar la temperatura media en el lecho, la presión en el extractor y el caudal.

Como respuesta del sistema se van a considerar dos variables, las cuales describen la variabilidad del proceso. Estas son la presión a la salida de la válvula de control (P_2) y el caudal medido después de la válvula de control (F).

$$CV_{P_2} [\%] = 100 \cdot \frac{\sigma_{P_2}}{\bar{x}_{P_2}} \quad [\text{A2-1}]$$

$$CV_F [\%] = 100 \cdot \frac{\sigma_F}{\bar{x}_F} \quad [\text{A2-2}]$$

Ambas variables se desean hacer lo más pequeñas posibles a fin de conseguir una operación lo más estable posible. Las variables que definen la estabilidad del proceso se van a adimensionalizar considerando el máximo obtenido

$$(y_{P_2})_i = \frac{(CV_{P_2})_i}{(CV_{P_2})_{\max}} \quad [\text{A2-3}]$$

$$(y_F)_i = \frac{(CV_F)_i}{(CV_F)_{\max}} \quad [\text{A2 - 4}]$$

Taguchi utilizó la relación señal-ruido (SN) como la característica de calidad a medir en un proceso. La relación SN es elegida como un parámetro a medir en vez de la desviación estándar, debido al hecho de que al disminuir el valor de la desviación estándar disminuye también el valor medio y viceversa. En otras palabras, la varianza del proceso no se puede disminuir primero y después llevar la media al valor deseado.

En el problema particular que se discute se propone la siguiente función SN de acuerdo a la metodología de Taguchi

$$SN = -10 \cdot \text{Log} \frac{1}{n} \left(\sum y_i^2 \right) \quad [\text{A2 - 5}]$$

la cual se utiliza para aquellos procesos en los que se busca reducir la variabilidad del proceso. El sumatorio de la expresión anterior se corresponde con los casos en los que existe un proceso de optimización multivariable. La expresión anterior quedaría de la siguiente forma para el proceso presentado.

$$SN_i = -10 \cdot \text{Log} \left(\frac{1}{2} \cdot (y_{P_2}^2 + y_F^2) \right) \quad [\text{A2 - 6}]$$

en dónde la relación SN_i correspondería a cada experimento.

Los datos de las variables controlables no coinciden exactamente con los establecidos en el diseño experimental. En la Tabla A 2.2 A 2.3 se indican los resultados para los experimentos duplicados.

Tabla A 2.2 Resultados experimentales obtenidos.

Experimento	P(-)	T(-)	F(-)	CV _F [%]	CV _P [%]	SN _i
1	56,0	326,8	5,8	11,6	44,3	14,6
2	85,9	327,0	5,3	29,0	124,3	5,9
3	86,3	376,5	5,4	30,7	129,4	5,5
4	57,4	375,8	6,1	46,1	112,4	4,9
5	56,0	376,6	2,6	78,6	120,4	1,7
6	83,4	377,2	2,0	70,1	181,2	1,0
7	84,4	326,0	2,5	35,2	202,6	2,2
8	55,9	326,7	2,5	30,4	125,9	5,7

Tabla A 2.3 Resultados experimentales obtenidos.

Experimento	P(-)	T(-)	F(-)	CV _F [%]	CV _P [%]	SN _i
1	56,0	327,2	5,6	10,6	49,5	14,1
2	85,8	326,9	5,4	25,9	122,6	6,2
3	86,2	376,8	5,4	33,7	107,4	6,3
4	55,9	376,6	5,5	19,3	67,2	10,7
5	55,9	376,2	2,6	49,6	121,5	4,2
6	86,0	376,7	2,4	47,2	152,5	3,3
7	85,4	327,3	2,3	47,7	142,7	3,6
8	56,0	326,8	2,5	33,2	126,0	5,5

La variabilidad observada en los caudales esta correlacionada con la variabilidad observada en la presión después de la válvula de control. Este comportamiento se puede observar en la Figura A 2.2.

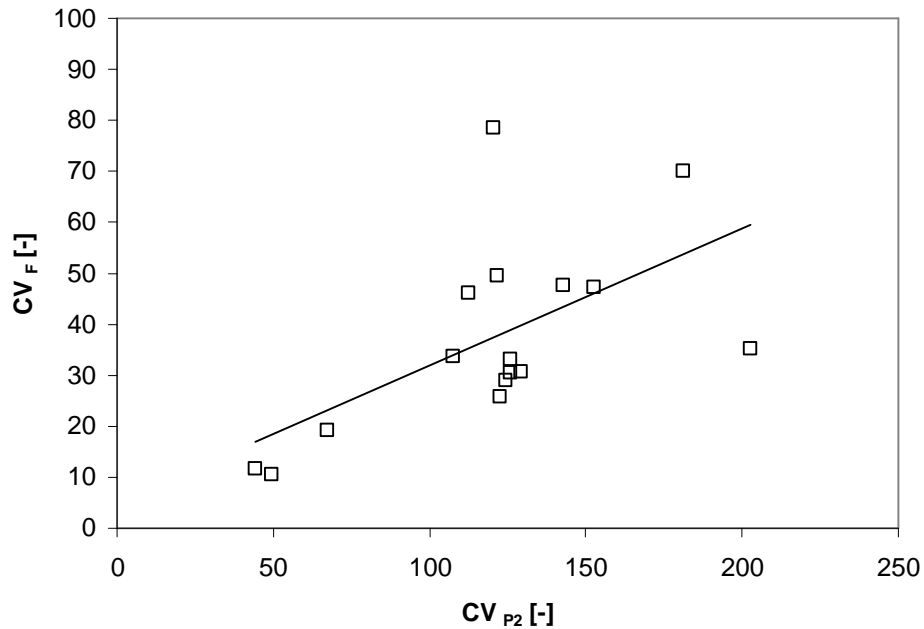


Figura A 2.2. Relación entre la variabilidad del caudal y de la presión.

La variabilidad de las presiones en el extractor esta correlacionada con la variabilidad que presentan las presiones después de la válvula de control. Esto implica que una operación no satisfactoria de la válvula de control se va a transformar en una transmisión de las oscilaciones al extractor. En la Figura A 2.3 se muestran los valores experimentales correspondientes a la variabilidad de la presión en el extractor y a la salida de la válvula de control.

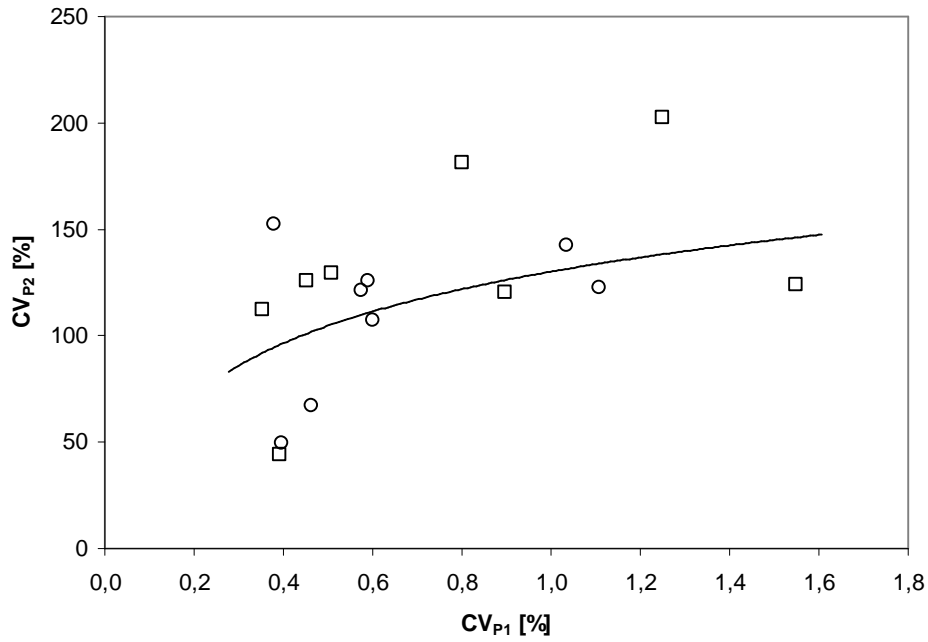


Figura A 2.3. Correlación entre la variabilidad de las presiones en el extractor y después de la válvula de control.

La operación en condiciones supercríticas en el lecho fijo mejora las características de compresibilidad. A bajas densidades del fluido supercrítico las características de operación son aceptables y similares a la operación con gases. Al aumentar la densidad del fluido supercrítico las características de operación empeoran. Estos resultados se muestran en la Figura A 2.4.

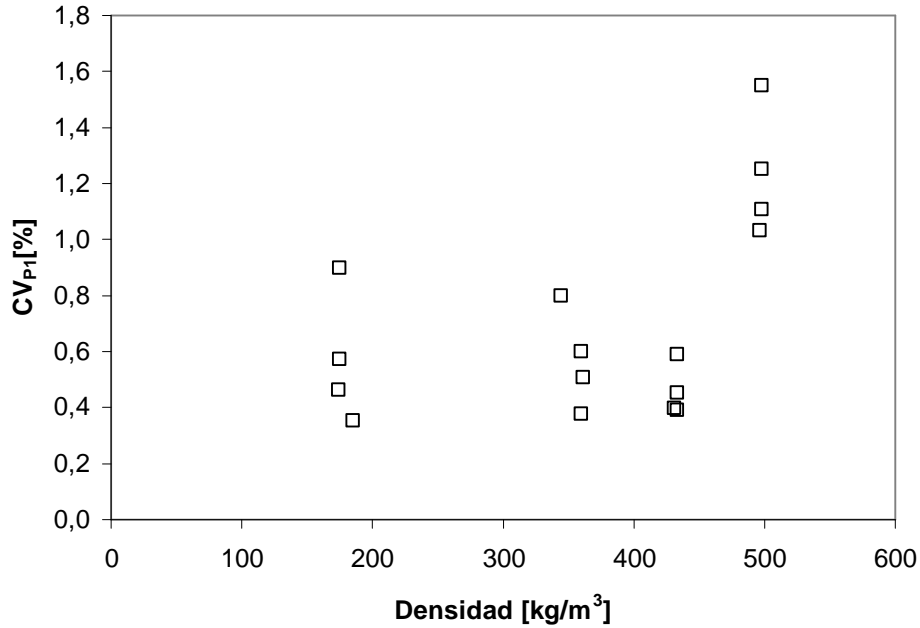


Figura. A 2.4. Efecto de la densidad en la variabilidad de las presiones en el interior del extractor.

Los resultados experimentales de las Tablas A 2.4 y A 2.5 se han analizado utilizando el método de regresión robusto de Hueber y Tukey [2] tal y como se ha descrito en el Capítulo 3.

El modelo utilizado es lineal de primer orden con interacción binaria entre las variables

$$SN = a_0 + a_P \cdot z_P + a_T \cdot z_T + a_F \cdot z_F + a_{PT} \cdot z_P \cdot z_T + a_{PF} \cdot z_P \cdot z_F + a_{TF} \cdot z_T \cdot z_F$$

[A2 -7]

en dónde a_i son los coeficientes del modelo y z_i son las variables de control adimensionalizadas.

Tabla A 2.4. Coeficientes de la ecuación para el método robusto de Tukey $d = 7.5$.

Coeficiente	Valor	Intervalo de confianza (95%)
a_0	6.25	0.25
a_P	-1.81	0.26
a_T	-0.94	0.26
a_q	3.25	0.26
a_{PT}	0.82	0.27
a_{Pq}	-1.41	0.27
a_{Tq}	0.12	0.27

Tabla A 2.5. Coeficientes de la ecuación para el método robusto de Hueber $d = 2$.

Coeficiente	Valor	Intervalo de confianza (95%)
a_0	6.18	0.25
a_P	-1.76	0.26
a_T	-1.02	0.26
a_q	3.01	0.26
a_{PT}	0.88	0.27
a_{Pq}	-1.15	0.27
a_{Tq}	-0.15	0.27

Los resultados de las tablas anteriores indican que el caudal es el factor que afecta de forma más fuerte en la función SN. Al aumentar el caudal de operación mejoran las características de la operación haciéndose esta más estable y con menos perturbaciones en el caudal y en la presión. Este comportamiento es debido al intervalo de operabilidad de la válvula de control. Por otro lado la presión y la temperatura tienen un efecto negativo sobre la relación SN. Al aumentar la temperatura y la presión disminuye el valor de la relación SN y por tanto empeoran las condiciones de operación de la instalación.

Con el fin de reducir las oscilaciones después de la válvula de control se ha instalado un balón con N_2 de 200 cm^3 como indica la Figura A 2.5.

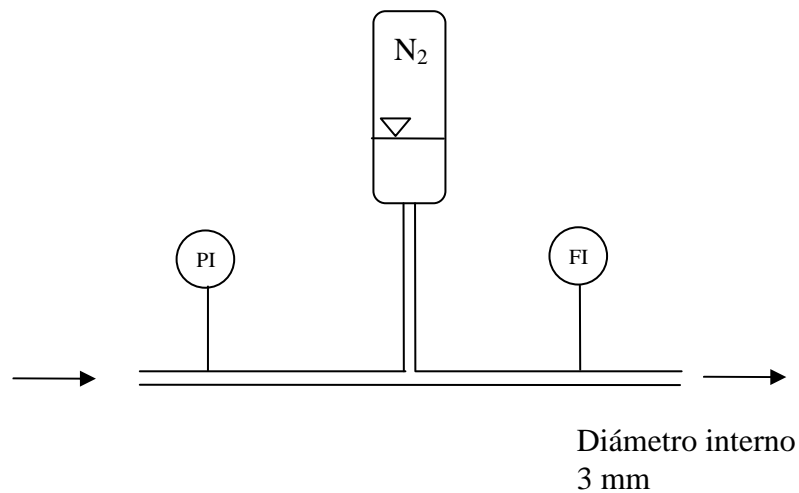


Figura A 2.5. Balón con N_2 para amortiguar las oscilaciones del proceso.

En las Figuras A 2.6. y A 2.7 se indica los históricos para la operación en condiciones supercríticas de acuerdo al experimento 85 bar- 375 °C – 80% para la instalación sin balón y con balón. Se observa que el balón de nitrógeno reduce las oscilaciones en el caudal medido en el caudalímetro y en la presión aguas abajo de la válvula de control.

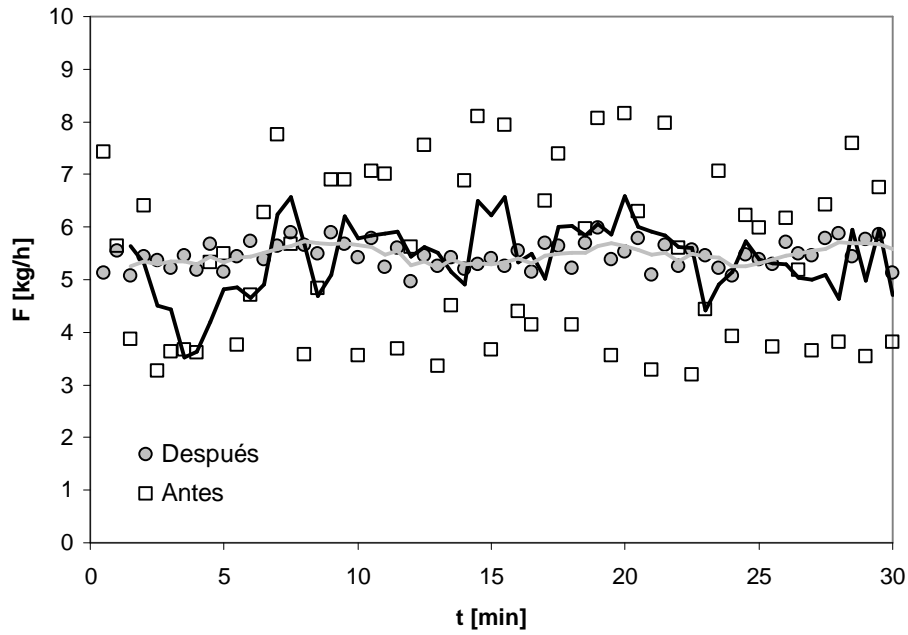


Figura A 2.6. Efecto de la colocación del balón después de la válvula de control en el caudal. ($CV_{\text{Antes}} = 126\%$, $CV_{\text{Después}} = 37\%$). La línea representa los valores filtrados con la media de tres puntos consecutivos.

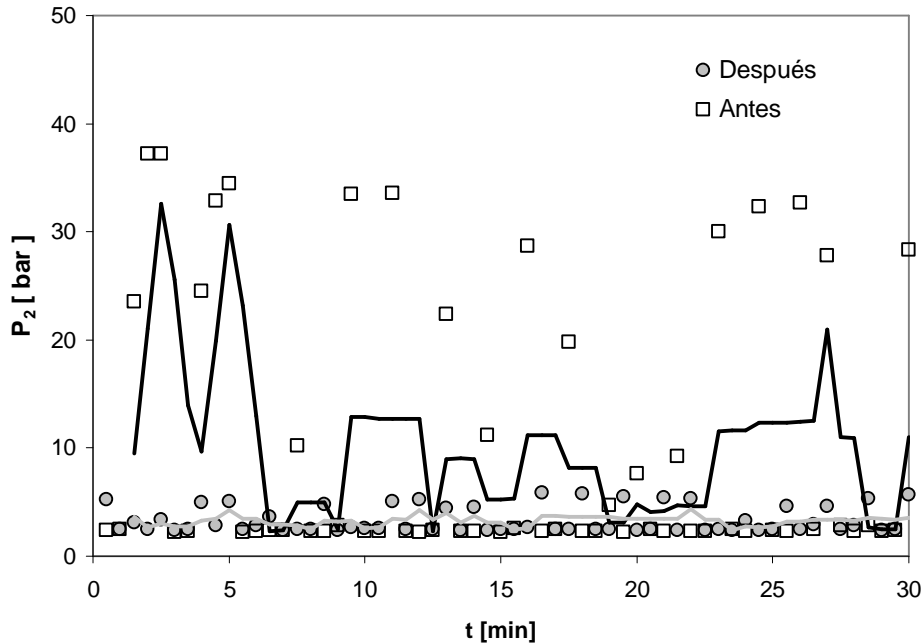


Figura A 2.7. Efecto de la colocación del balón después de la válvula de control en la presión. ($CV_{\text{Antes}} = 33.2\%$, $CV_{\text{Después}} = 4.8\%$). La línea representa los valores filtrados con la media de tres puntos consecutivos.

A 2.4. Conclusiones.

La operación en continuo de una instalación con fluidos supercríticos requiere de su automatización. En el presente trabajos se ha estudiado el efecto que las condiciones de operación en el extractor tienen sobre la variabilidad de los datos de operación. El caudal de operación es el factor más importante para conseguir una operación homogénea en la instalación. Por otro lado al aumentar la temperatura y la presión en el extractor aumentan la variabilidad de la instalación.

Una solución para disminuir la variabilidad consiste en colocar un balón con nitrógeno después de la válvula de control. El nitrógeno va a absorber las oscilaciones en el caudal y la presión del fluido a la salida de la válvula de control.

A 2.5 Bibliografía.

A2-[1] J. Antony. "Simultaneous Optimisation of Multiple Quality Characteristics in Manufacturing Processes Using Taguchi's Quality Loss Function". The International Journal of Advanced Manufacturing Technology (20001) 17:134-138.

A2-[2] S. Morgenthaler, M.M. Schumacher. "Robust analysis of a response surface desing". Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems 47 (1999) 127-141.

**A3. APLICACIÓN DE LOS FLUIDOS
SUPERCRÍTICOS EN EL RECUBRIMIENTO DE
PARTÍCULAS CON PROTEÍNAS.**

Este trabajo constituyó el punto final de los trabajos de investigación necesarios para la obtención del Grado de Doctor.

El trabajo fue realizado entre el 1 de febrero y el 15 de septiembre del 2004 gracias a la beca FPU (Referencia AP2000-4175) del Ministerio de Educación y Ciencia. Desearía expresar mi más profundo agradecimiento al Profesor Gerd Brunner de la Universidad Técnica de Hamburgo, Departamento de Ingeniería de Procesos, sección de Separaciones Térmicas, por haber permitido la realización de este trabajo experimental.

En las siguientes páginas se reproduce el informe final en su formato original.

Spray coating of particles with a protein in a supercritical fluidized bed.

A. Martinez and G. Brunner

*Technische Universität Hamburg-Harburg, Arbeitsbereich Thermische
Verfahrenstechnik, Eissendorfer Strasse 38, D-21073 Hamburg, Germany.*

Abstract.

Supercritical fluids are an alternative media for the production of dry powders and the coating of proteins. This preliminary work studies the use of a fluidized bed operated with supercritical CO₂ to coat particles of silica (227 μm) with bovine serum albumin (BSA). To this end, the fluidization conditions were studied in a range between 8.0 MPa and 13 MPa and for temperatures between 308 K and 328 K, both compatible with protein's stability conditions. Screening of an adequate media to process the protein under supercritical CO₂ limited temperature values to less than 318 K, because under these conditions proteins can be processed without precipitation.

A continuous process of drying, by recycling the CO₂, was tried with success. For this purpose two types of spraying systems were used: a nozzle of 50 μm and a biphasic capillary with supercritical CO₂. In both cases a partial coating of the particles was obtained.

Keywords: fluidized bed, supercritical fluid, coating, protein, drying

1. Introduction.

Drying with supercritical fluids has been a widely used method in the production of aerogels [1] and in microelectronics [2] because it reduces shrinkage and cracking problems that appear with traditional drying media. It can also be used in other processes as drying agent. Supercritical dehydration of proteins is, therefore, a new challenge in biotechnological processes.

Because a great deal of physical and chemical degradation is enhanced by the presence of water dehydration of proteins is a necessary process [3, 4]. Freeze-drying and spray drying are widely used in protein manufacture [5, 6]. However, these processes create additional problems in protein quality. For example, spray drying and freeze drying at high or low temperatures, respectively, can denature proteins.

Protein processing allows several possibilities, which depend on the desired characteristics of the final solid product: powders or core-shell particles. Production of encapsulated materials with fluidized beds is a well-known technique [7-9], which has been only extended to several applications with supercritical fluids [10-12].

Supercritical fluids have several properties that make it interesting for drying processes. It can decrease the amount of solvent that it carries just by decreasing the pressure without changing its temperature. Other important characteristics include that it provides a sterilized media for pharmaceutical and biotechnology manufacture and that it can be carried out at low temperatures compatible with protein activity.

The development of the spray drying fluidized bed requires basic experimental information about the hydrodynamics of the particles in the bed, being the minimum fluidization velocity the most important variable for the design. The use of empirical correlations introduces a lot of error in the prediction. Moreover under supercritical conditions the number of experimental data is very low and is necessary to know the effects of temperature and pressure on the hydrodynamics.

Under supercritical conditions CO_2 is an apolar molecule. Consequently, this property limits the amount of water that CO_2 can carry as it is shown in the equilibria data for the system $\text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2$ referenced by several authors [13, 14]. In Figure 1, solubility shows a minimum at temperatures next to critical point and its value increases at higher pressure. The addition of small amounts of a polar solvent, as a cosolvent, increases the amount of water soluble in SC-CO_2 . For example, a high increase in water content in the drying mixture is observed when relatively low amounts of ethanol are added to CO_2 in the range between 10 MPa and 13 MPa. This effect can be, therefore, used for increasing the drying power of CO_2 [15].

Spray coating can be carried out in a continuous way by recycling CO_2 and using a condenser after depressurizing CO_2 . The solubility of water in SC-CO_2

increases with pressure, which allows drying SC-CO₂ before it goes through the fluidized bed by expanding it. However, the use of SC-CO₂ limits the amount of water, because if excessive water is injected there is a risk of agglomeration. Solubility data, Figure 1, indicate that the amount of water that could be evaporated in a process operated at 313 K and 10 MPa is approximately 0.3 g H₂O /kg CO₂ if the operating condition in the condenser is 304 K and 4.5 MPa. This drying capacity can reach a value of 0.6 g /kg CO₂ if SC-CO₂ enters in the fluidized bed without water.

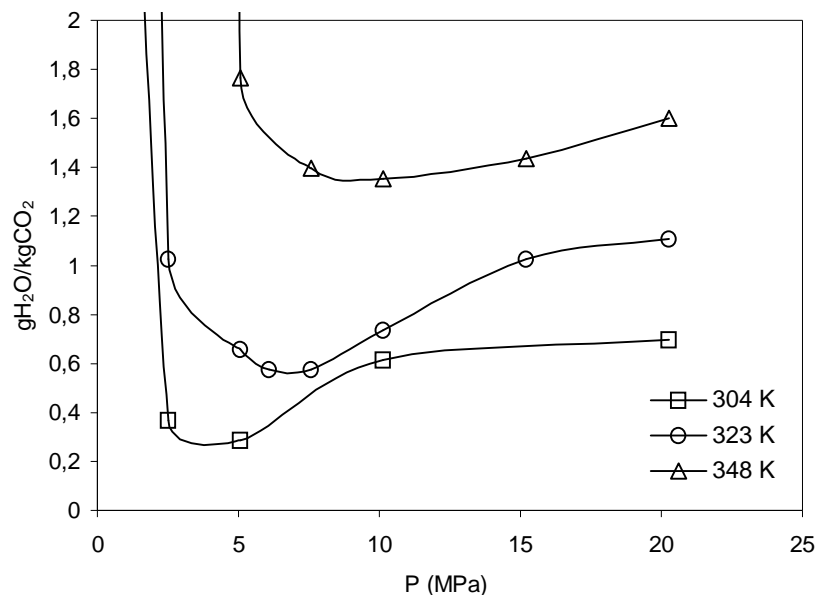


Figure 1. Solubility of water in CO₂ [13, 14].

Most literature focuses on the use of protein-solvent solutions using CO₂ as an antisolvent [16-20]. However, processing with solvents has two problems: traces of solvent remain in the product and the solvent can denature the protein [21-26]. Recently, the use of a novel supercritical CO₂-assisted nebulization of protein water solutions for producing particles with a narrow size

distribution and without denaturation has been reported [27]. Therefore, the development of new processes that make use of supercritical fluids, as a clean technology, has to overcome new problems associated with the stability of proteins in a supercritical media. Proteins by themselves are insoluble in liquid and supercritical CO₂, and it is necessary to use aqueous solutions as the best media.

The processes governing denaturation are not well understood yet, and selection of optimum conditions depends on many factors. In general, protein stability is a function of pH, surface hydrophobicity, surface charge distribution, size, salt type in solution, temperature and, initial concentration of protein. Understanding how these factors affect the stability of a particular protein is the first step toward processing proteins with carbon dioxide.

Adjusting the pH of a solution so that it is close to the protein's isoelectric pH may also modify the stability of proteins. At this pH, precipitation may result since the electrostatic repulsion between molecules is at a minimum and thus, solubility of proteins increases as the pH increases above and below the pI. A change in pH changes the ionization of the protein and therefore its solubility, even when the protein is dissolved in concentrated salt solutions. Precipitation at the pI is enhanced by decreasing the ionic strength of the solution or by increasing its temperature [28]. In general, isoelectric precipitation is generally accompanied by denaturation and inactivation of the precipitated protein. Consequently, protein activity is not recovered and the precipitate may fail to redissolve in buffer solutions.

The use of supercritical carbon dioxide to process protein solutions decreases the pH of the solution down to values close to pH 3. In all cases, as the

temperature increases, the solubility of CO₂ in water decreases, resulting in a higher pH value. At higher pressures the pH of the solution does not change significantly with further pressure increase [29-31]. Isoelectric precipitation of proteins with carbon dioxide has been examined successfully in some studies [32-35]. In this type of processes, pressure is a variable, which easily allows controlling the value of the pH and the fraction of proteins precipitated.

Thereby, in processing protein solutions with carbon dioxide pH values must be controlled. This problem can be overcome by adding buffers. This topic has not been studied in depth and to the best of our knowledge only Seller's work [27] looked into the buffering capacity of several solutions at different concentrations. These values were measured after the expansion of the mixture with a probable error due to CO₂ effervescence.

The effect of salts on protein solubility is described by a salting-in region at low salt concentrations [36-39]: protein solubility increases as salt concentrations increase. And a salting out region, at high salts concentration that causes a precipitation of the proteins. The ions that are more effective in salting-out and precipitating proteins from aqueous solutions, so called kosmotropes, create the biggest structuring of water molecules. Chaotropes, or water structure breakers, have the opposite effect and promote dissolution, and in some cases cause unfolding and denaturation of the protein. Thus, the control of ionic strength and the type of ions should be kept in mind because addition of buffers to control the pH could account for the change in protein solubility.

Other important points in the processing of proteins are temperature and protein concentration. In the first case an increase in temperature produces a decrease

in solubility in water protein systems. The limit for operational work is about 333 K; higher temperature produces thermal denaturation and precipitation [40].

In the second case, protein solubility is a function of the initial concentration [37], BSA is an example of this type of proteins: its solubility decreases with increasing initial concentrations.

Although biocatalysis in supercritical fluids has been studied for nearly to two decades, many fundamental issues remain unaddressed [41]. The interaction between a solvent and an enzyme still requires both a qualitative and quantitative understanding. Several factors such as the depressurization rate of SC-CO₂, and the solvent water content has a direct effect on the rate of denaturation, being the enzymes containing disulfide bridges less prone to the denaturation [42]. Some authors [43] have indicated that the activity of the protein could be momentarily interrupted while the proteins are treated with SC-CO₂ and then regained when depressurizing.

Sucrose is known to inhibit the large scale conformational changes associated with protein denaturation. In general, osmolytes stabilize the native state, because they are preferentially excluded from the proteins surface: they favour the more compact native state over the structurally expanded denatured state. Thereby, the addition of saccharides in the aqueous protein formulation prior to supercritical fluid processing stabilizes protein during dehydration as well as increases the overall storage stability of the dried product. The stabilizing capacity of disaccharides has been reported for the preservation of the protein structure and activity in aqueous parenteral formulations and solid formulations produced by spray drying and freeze drying [27].

In this preliminary work a study of the coating with proteins in a fluidized bed has been carried out. Using a model protein, bovine serum albumin, four variables have been studied: temperature, protein concentration, salts concentration and the addition of sugar; all of them in a CO₂ atmosphere under different temperatures and pressures. The best operating conditions for the protein has been used to coat silica particles in a supercritical CO₂ fluidized bed. The minimum fluidization velocity of the particles has been studied; this knowledge has been used to coat silica particles with BSA in a supercritical fluidized bed.

2. Materials and methods.

The minimum fluidization velocities are measured with the experimental setup shown in Figure 2. Three heated high-pressure autoclaves are installed, whereby the fluidized bed autoclave is the largest (2.5 l). The others are used to compensate the pressure fluctuations caused by the pulsating of carbon dioxide. Carbon dioxide is taken from a storage tank with approximately 6 MPa. A compressor (Hofer) allowed for a maximum flow rate of 50 kg/h. The fluidized bed column has a diameter of 39.2 mm and a height of 550 mm. Differential pressure sensors (Sensym), to measure the pressure drop across the fluidized, bed are installed inside the high pressure autoclave together with the fluidized bed column. The minimum fluidization velocity was determined by measuring the pressure drop across the fluidized bed and the fluid velocity at constant pressure and temperature. The minimum fluidization velocity mentioned in this

study was obtained with defluidization curves according to the method proposed by Kunii and Levenspiel [45].

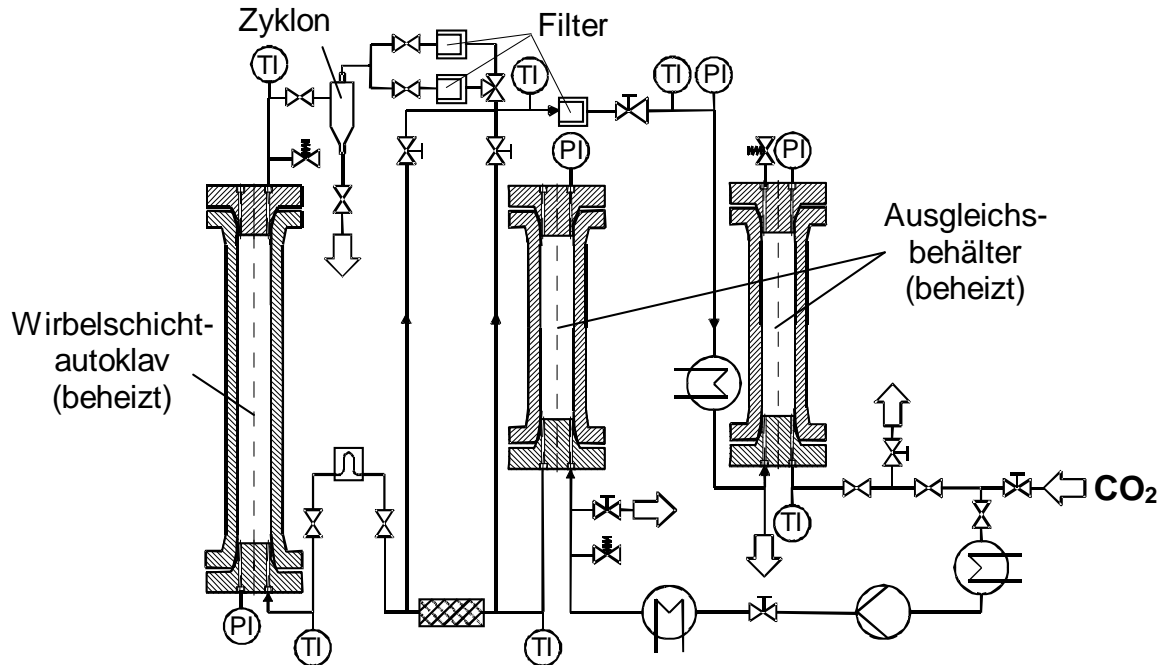


Figure 2. Schematic diagram of the high-pressure fluidized bed setup.

Pressure and temperature were varied according to a 3^2 experimental design with three central points to study the minimum fluidization velocity. The levels of the variables were equally spaced with three levels for pressure (8 MPa, 10.5 MPa and 13 MPa) and three levels for temperature (308 K, 318 K and 328 K). In this range of pressure and temperature the properties of the supercritical carbon dioxide change significantly.

The characteristics of the particles used in the experiments are shown in Table 1. According to Geldart's powder classification [44], silica particles are solids B (sand-like) and sugar particles are solids A (aeratable). In all cases, 60 g of particles were used in each experiment.

Table 1. Characteristics of particles.

Solids (vendor)	$d_{p,50}$ (μm)	CV%*	density (kg/m^3)	Shape/surface character
Sugar (Microcristal 120, Beghin Say)	140	42	1588	Cubic/even
Silica gel (Silica gel 60, Merck)	277	32	2234	Spherical/even

* Coefficient of variation.

Experiments with the model protein were carried out with bovine serum albumin (BSA) purchased from Sigma Chemicals Co. St. Louis, Na_2SO_4 , NaH_2PO_4 and sucrose were purchased from Merck.

A diagram of the apparatus is depicted in Figure 3. The approximated internal volume of the cell was 80 ml. Protein (BSA) and water solutions of protein (BSA) were introduced in a centrifuge vial with a diameter of 10 mm inside the cell. The mass of protein was 0,5 grams for the experiments with solid protein and a volume of 3,2 ml of solution in the other experiments. Pressure was increased in steps of 1 MPa waiting for 15 minutes up to the next step in pressure; these steps produced increases of up to 3 K inside the cell.

Protein solution was injected in the fluidized bed with an ISCO 260 D syringe pump operated at constant flow rate.

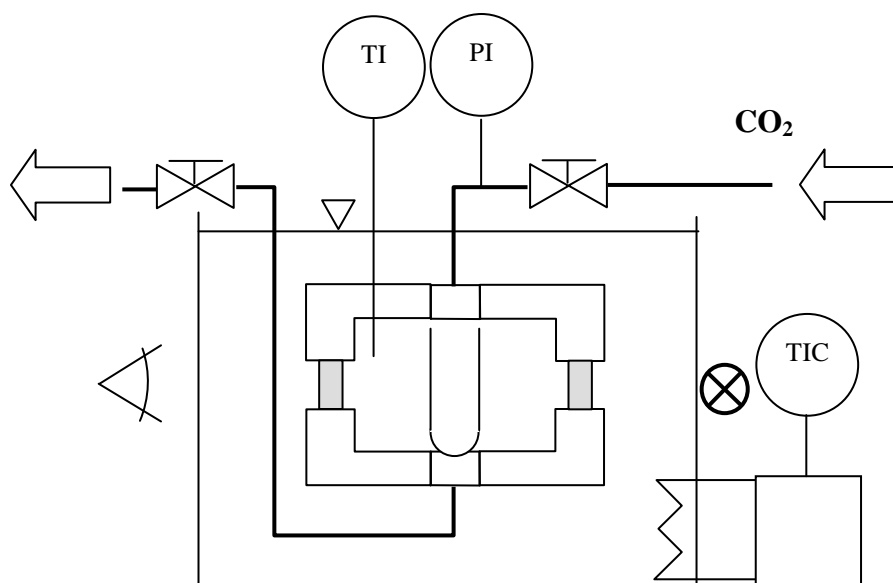


Figure 3. Diagram of the view cell. (1) Centrifuge vial. (2) Sapphire window.

3. Results and discussion.

3.1. Velocities of minimum fluidization.

Figure 4 and 5 show the minimum fluidization conditions obtained by defluidization curves for silica and sugar particles. The thermodynamic properties of carbon dioxide were obtained from IUPAC Tables [46].

Results of the experiments are plotted in Figures 4 and 5 with U_{mf} , velocity of minimum fluidization, shown as a function of pressure or temperature while the other conditions were held constant. The trend in these data can be explained in terms of the balance of viscous and turbulent forces for each system. Thus, examining the effect of pressure in Figure 4 for sugar and silica particles, it can be seen that U_{mf} decreases gradually with pressure in the supercritical region

but decreases more rapidly for pressures near the critical point. It is known that viscous forces predominate in packed beds for Reynolds number less than 20 ($Re < 20$) [44], while turbulent forces begin to predominate for $Re > 100 - 200$. Reynolds numbers for U_{mf} (Re_{mf}) in Figure 4 are low ($Re_{mf} < 3$), the flow is in the viscous region where U_{mf} is inversely proportional to the viscosity ($1/\mu$).

Similar arguments are applied to Figure 5 to explain the effect of pressure on U_{mf} . Re_{mf} resides entirely in the laminar region in which U_{mf} is proportional to ($1/\mu$). Supercritical fluid viscosity decreases with temperature. Hence, U_{mf} increases steadily with increasing temperatures both for sugar and silica particles.

In Figure 6 experimental data are compared with the values from other authors that used SC CO_2 and particles in the same range of sizes ($60 \mu m - 300 \mu m$). Results are in agreement with those from other authors [47,48].

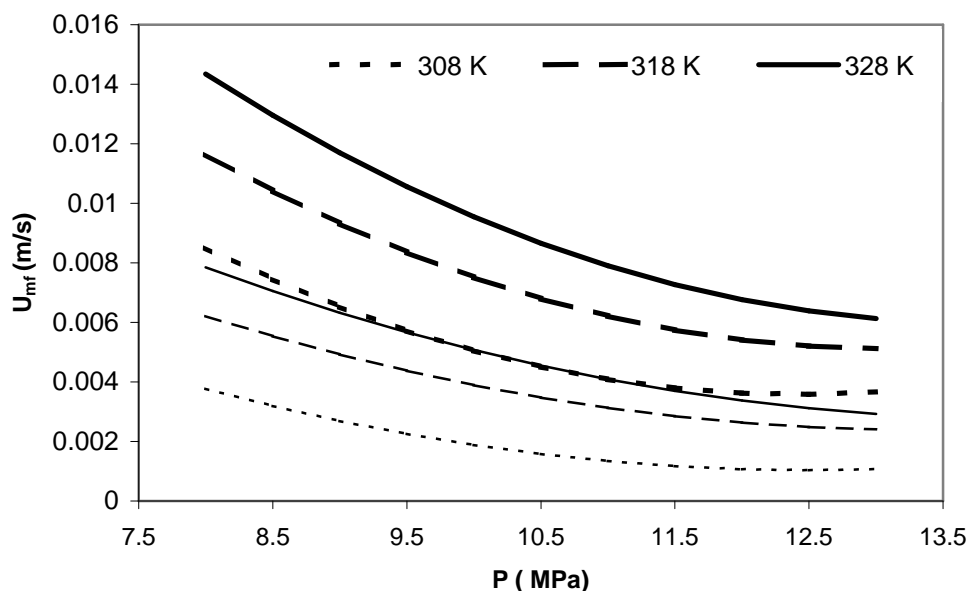


Figure 4. Effect of temperature on U_{mf} for silica and sugar particles (thin lines: sugar and thick lines: silica).

308 K	Re_{mf} 0.39 – 0.17	308 K	Re_{mf} 1.74 – 1.19
318 K	Re_{mf} 0.56 – 0.40	318 K	Re_{mf} 2.08 – 1.68
328 K	Re_{mf} 0.64 – 0.46	328 K	Re_{mf} 2.30 – 1.90
Sugar particles ($d_p = 140 \mu m$)		Silica particles ($d_p = 277 \mu m$)	

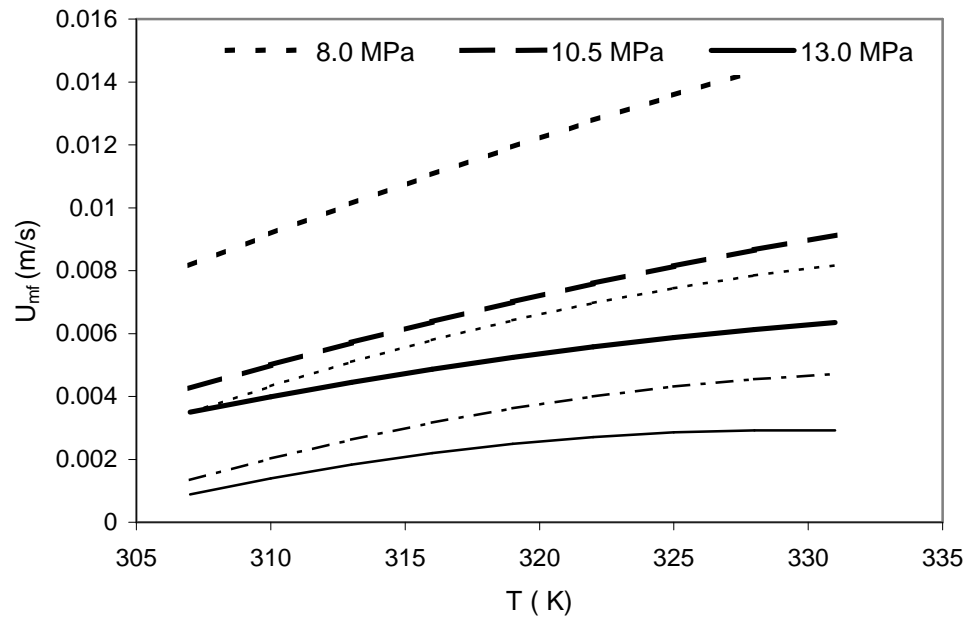


Figure 5. Effect of pressure on U_{mf} for silica and sugar particles (thin lines: sugar and thick lines: silica).

8.0 MPa Re_{mf} 0.40 - 0.65
 10.5 MPa Re_{mf} 0.26 - 0.54
 13.0 MPa Re_{mf} 0.17 - 0.43
 Sugar particles ($d_p = 140 \mu\text{m}$)

8.0 MPa Re_{mf} 1.74 - 2.31
 10.5 MPa Re_{mf} 1.50 - 2.10
 13.0 MPa Re_{mf} 1.20 - 1.90
 Silica particles ($d_p = 277 \mu\text{m}$)

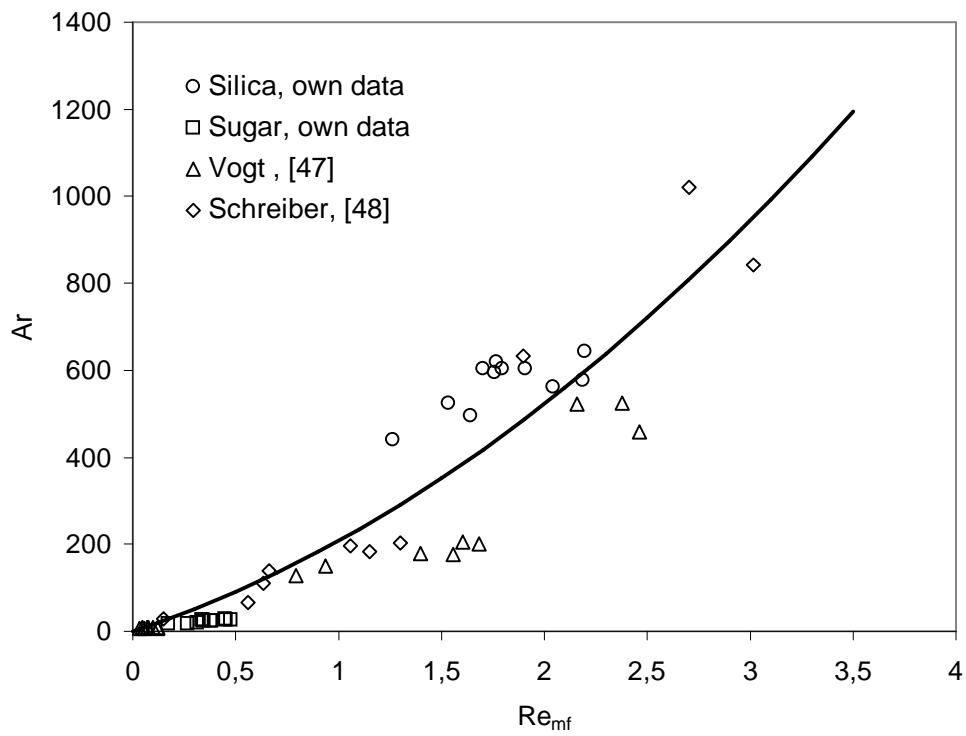


Figure 6. Experimental data for the minimum fluidization velocity. (Ar = Archimedes number and Re_{mf} = minimum fluidization Reynolds number).

3.2. Screening of an adequate media for processing protein aqueous solutions.

Two experiments were carried out in the view cell with liquid CO₂ at 298 K and 303 K. As expected solid protein was insoluble in liquid CO₂. Additionally, experiments at 308 K and 328 K with a CO₂ pressure of 20 MPa were performed. In these experiments enough water was placed at the bottom of the cell to saturate CO₂. Two hours later no changes were observed regarding the protein. After depressurizing the cell, protein crystals formed a cake. The combination of an aqueous atmosphere and high pressures of CO₂ reduces the glass temperature of the protein causing agglomeration.

The effect of ionic strength, temperature, BSA concentration and sugar concentration on protein stability was studied in two sets of experiments. In the first set, all the experiments were carried out with a concentration of BSA 50 mg/cm³ and no salt was added to the solution. Variables were combined according to a 2² experimental design with a central point. In the second set, temperature, ionic strength and BSA concentration were combined in a 2³ experimental design. In both cases, three variables were observed: occurrence of precipitation, precipitation pressure, and change in colour. Experimental conditions are shown in Table 2 and results in Tables 3 and 4.

Table 2. Experimental conditions for the effect of the ionic strength.

C_{BSA} (mg/cm ³)	T (K)	I (M)	C_{sugar} (mg/cm ³)	Coded value
100	328	0.1	10	+
-	318	-	5	0
50	308	0.01	0	-

Results show that the protein was stable in solution at low temperatures 308 K (35°C). However, it precipitated at high temperature, 328 K (55°C), in all experiments. The precipitation pressure depends on BSA concentration, ionic strength, and sugar concentration as is shown in Tables 3 and 4. These results were in agreement with those found in protein solutions as temperature increases [28], but here experiments were carried out in a SC-CO₂ atmosphere. Addition of sugar decreases precipitation pressure and, therefore, the protein precipitates easily. A simultaneous rise in pressure and sugar concentration stabilized the solution and caused it to precipitate at higher pressures, as it is shown in Table 2. Experiments carried out at lower temperatures, 328 K, confirmed the high effect of temperature on precipitation: BSA remains stable in solution.

Table 3. Experiments at $C_{BSA} = 50 \text{ mg/cm}^3$.

	C_{sugar}	T	Precipitation	Color	Precipitation MPa
1	-	-	no	light white	-
2	-	+	yes	white	3
3	+	-	no	white	-
4	+	+	yes	browning	1
5	0	0	yes	light brown	5

An increase of protein concentration reduces the pressure at which protein precipitates as is shown in Table 4. In the system salt-protein- CO_2 protein precipitates only at high temperature 328 K. This result confirms the effect of temperature observed previously for the system sugar-protein- CO_2 . Precipitation pressure at high temperatures depends on ionic strength and BSA concentration. An increase of both factors produces a decrease in precipitation pressure.

Ionic strength has only a slight effect on precipitation pressure; by low BSA concentrations the increase of ionic strength results in a decrease of the pressure at which precipitation takes place. A maximum has been found that indicates the existence of two regions: at low ionic strength, stability is enhanced with increasing ionic strength. And at high ionic strength, salts induce precipitation. This global behaviour is important to formulate an adequate media because the addition of buffers to control the pH can act as protein stabilizers in the solution.

Table 4. Experimental results.

	C_{BSA}	I	T	Precipitation	Color	Precipitation MPa
1	-	-	-	no	light white	-
2	-	-	+	yes	browning	7
3	-	+	-	no	light white	-
4	-	+	+	yes	browning	6
5	+	-	-	no	light white	-
6	+	-	+	yes	browning	3
7	+	+	-	no	light white	-
8	+	+	+	yes	browning	3

An additional experiment was carried out with a 50 mg BSA/ cm³ concentration and a high ionic strength of 1 M at 308 K. Results showed precipitation at 6.0 MPa. This may be explained by the high ionic strength, which produced a salting out effect in the solution.

A change in color was observed in protein solution as pressure increases. At low temperatures a light white color was visualized at high pressures (>10 MPa) up to the maximum pressure studied. However, at high temperatures the solution became brown when the precipitation began. Browning was observed in high temperature experiments in the supernatant. This phenomenon was reversible and when the system was depressurized it recovered its color. No effect of the initial concentration and the ionic strength was observed.

Two experiments were performed to study the reversibility of the precipitated protein and the influence of the temperature-pressure cycle on the precipitation.

Both experiments were carried out at the same ionic strength of 0.01 M and with the same BSA concentration of 100 mg/cm³.

The first pressure-temperature program was started at room conditions. Temperature was increased at 1 K/min up to 328 K. Pressure was then increased in 1 MPa steps each 20 minutes up to 18 MPa. Precipitation occurred at 3 MPa. In the second pressure-temperature program, first, the temperature was increased up to 308 K, and then the pressure was increased up to 18 MPa in 1 MPa steps, each lasting 20 minutes. Finally, temperature was increased up to 328 K. Protein precipitated at 323 K as it is shown in Figure 7. This behavior is of a great importance to process proteins because precipitation could occur in the piping if temperature is too high.

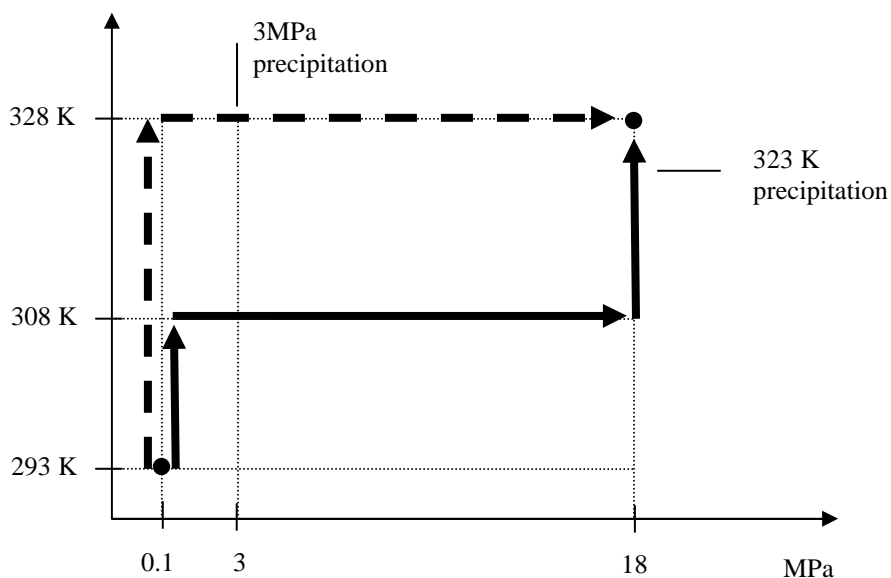


Figure 7. Temperature and pressure cycles ($I = 0.01 \text{ M}$; $C_{\text{BSA}} = 100 \text{ mg/cm}^3$).

3.3. Spraying of the protein solution.

The operating conditions in the fluidized bed are limited by the physical chemical processes affecting the protein. As the previous experimental work showed, high temperatures, above 313 K, can produce protein precipitation. Thus, the limit in temperature operation in the fluidized bed is in the range between 313 K and 323 K.

Pressure influences solubility of water in SC-CO₂, the higher the pressure the higher the solubility as it is shown in Figure 1. However, only at levels between 8 MPa and 15 MPa is the variation of the water content with pressure more significant. At higher pressure solubility depends on temperature.

A fluidization velocity of $1.2 U_{mf}$ has been used in all experiments as a conservative value [49, 50]. Higher velocities, above the minimum bubbling velocity, produce bubbles. In this fluidization regimen, part of the gas goes through the fluidized bed without contacting effectively with the particles and if velocity is high enough, entrainment appears. In contrast, low fluidization velocities can cause agglomeration [49-51].

The maximum theoretical amount of water that can be introduced in the spray depends on the fluidization velocity and the operating conditions in the fluidized bed. The amount of water in the CO₂ stream at the fluidized bed entrance is unknown and its value increases up to the saturation conditions in the condenser. Data showed in Table 5 are conservative for the operation in the fluidized bed.

The low flow rate of protein solution makes it difficult to use a liquid nozzle to spray. Several alternatives are possible [52]; however, the development of a

new process without an auxiliary installation for spraying is more interesting from the technical point of view.

A spray of small drops is formed expanding a liquid in a two phases nozzle or in a capillary [53]. SC-CO₂ is dispersed within the liquid and a biphasic flow occurs. Beyond the end of the capillary the gas flow expands and the liquid is broken into drops.

Table 5. Controllable variables in the coating operation.

Controllable variable	Range
m_F , mass flow of CO ₂ to the fluidized bed (kg/h)	1.2 U_{mf}
T_F , temperature in the fluidized bed (K)	308 K – 318 K
P_F , pressure in the fluidized bed (MPa)	80 MPa – 130 MPa
$q_{solution}$, flow of protein solution (μ l/min)*	Max. 6.5 g / h
C_{BSA} , concentration of protein solution (mg/cm ³)	0 – 100
T_{nozz} , temperature in the nozzle (K)	308 K – 318 K
P_{nozz} , pressure in the nozzle (MPa)	12 MPa – 20 MPa
m_{nozzle} , mass flow of CO ₂ in the nozzle (kg/h)	max 8 g / min

* This amount depends on the type of particle and U_{mf}

Two alternatives were tried. The first, showed in Figure 8, with a T-mixer and a capillary of 0.87 mm internal diameter and 850 mm length. And the other one, showed in Figure 9, with the same T-mixer and capillary, but in this case with a 50 μ m nozzle at the end. In both cases, the capillary is immersed in the fluidized bed of particles. The droplet formation depends on the ratio of SC-CO₂ liquid solution, temperature, pressure and the operating conditions inside the fluidized

bed influence the disintegration of the droplets and the spreading on the particles. The high pressure SC-CO₂ stream in the nozzle is supplied by the process, which requires an adequate pressure drop in the installation as Figure 10 shows.

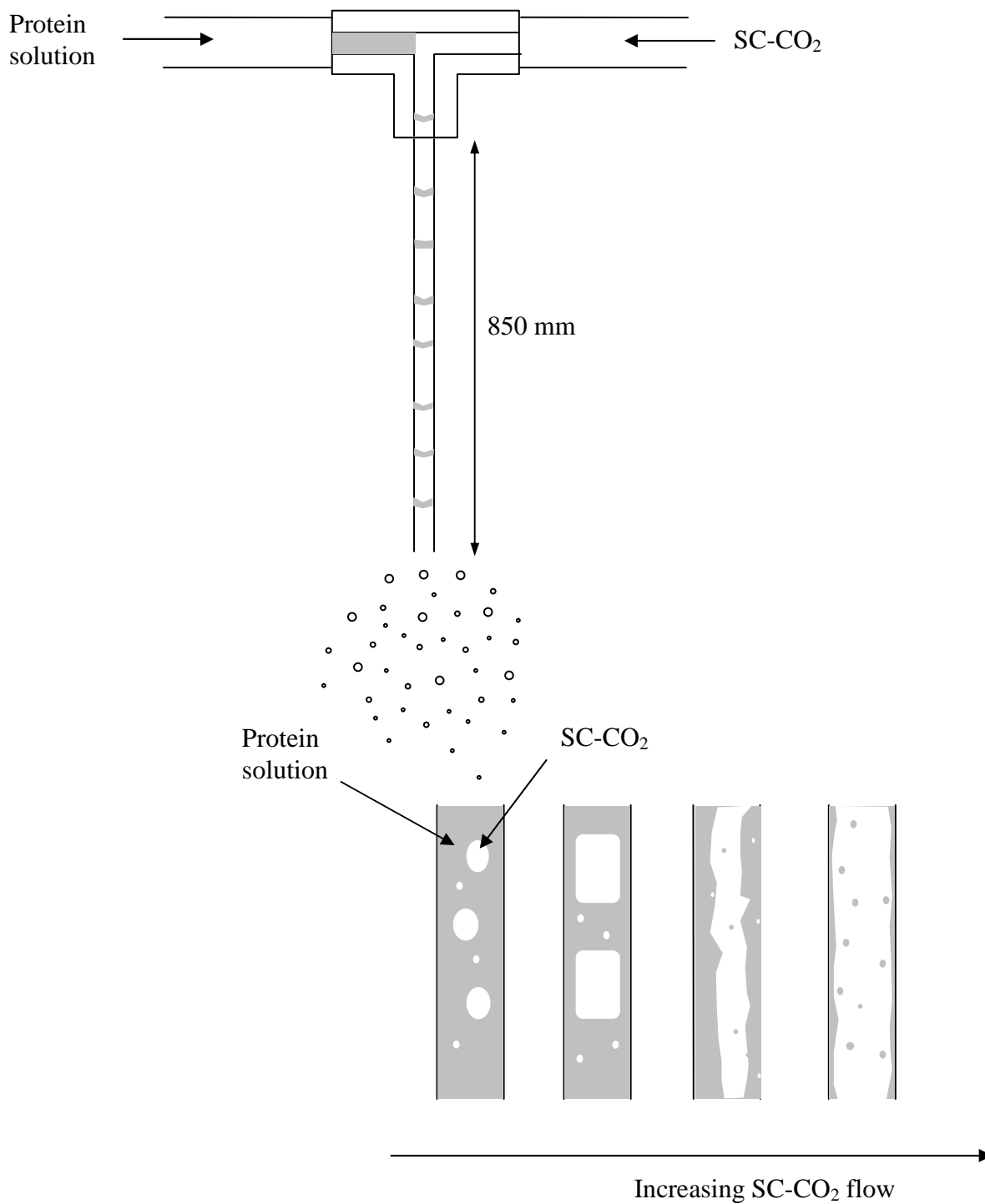


Figure 8. T-mixer in the installation.

Temperature in the capillary was maintained below 318 K to avoid protein precipitation. An increase in pressure produces an increase in solubility of CO₂ in the protein solution as Figure 9 shows. This effect favours the subsequent breakage of the droplets in the spray producing smaller droplets.

The concentration of protein in water was maintained below 100 mg/cm³ as a conservative value. Previous studies showed the effect of protein concentration on its precipitation.

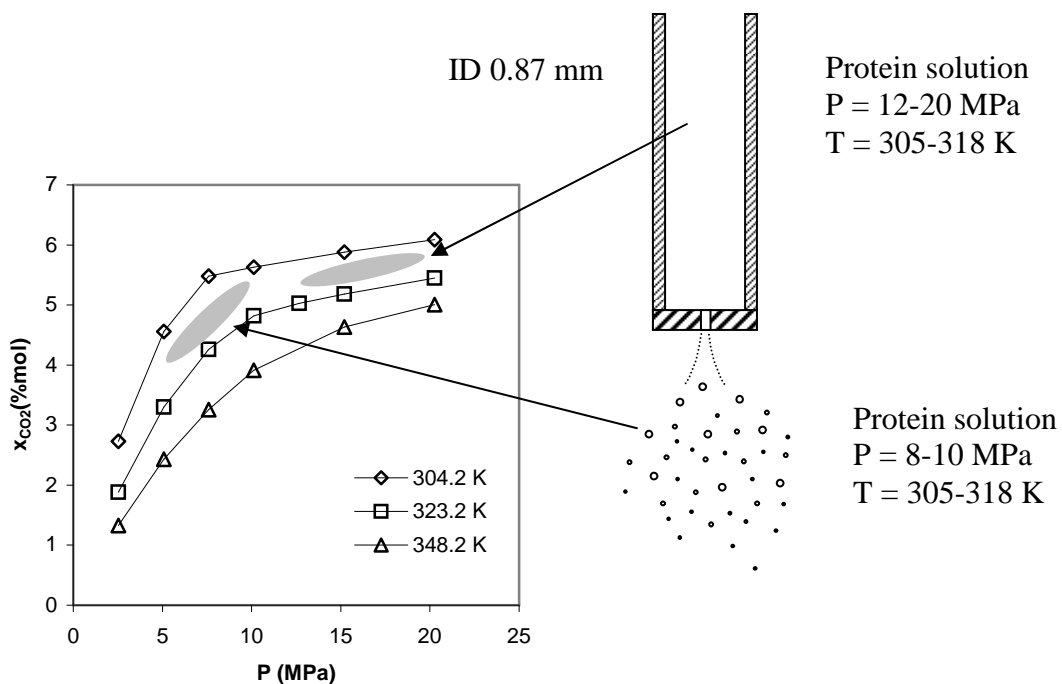


Figure 9. Spraying of a saturated solution CO₂- H₂O. Data from [5, 6].

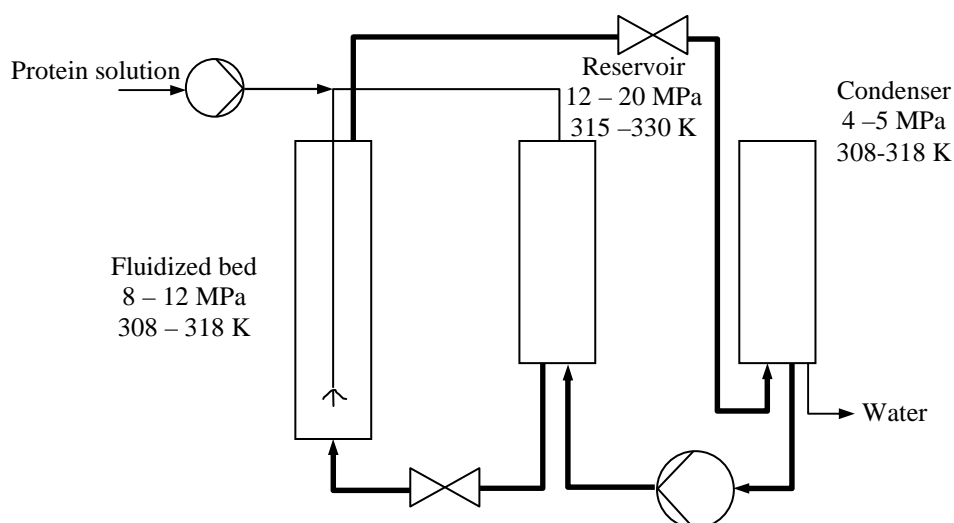


Figure 10. Flow diagram for the coating process.

Six experiments with silica particles were performed to determine the operation of the spray systems proposed. Results are shown in Table 6. The operating conditions in the fluidized bed and in the condenser allow for the continuous elimination of water from the process; after each experiment water was found in the condenser. All experiments carried out with the capillary atomizer missed the target of coating particles because most of the protein was deposited around the capillary. Several factors could influence this result. A high flow of CO_2 in the capillary was able to dry the water and the protein precipitated; this effect could be enhanced by the highly concentrated protein solution.

Experiments 1, 2, 3 and 4 showed a CO_2 flow rate increase in the nozzle as the temperature of the CO_2 goes up. The addition of a buffer, NaH_2PO_4 , to maintain the pH value resulted in the same behaviour. Experiment 5 was performed

without protein at low temperature (298 K) and a similar CO₂ flow rate was obtained as in experiment 4. In all cases there were high oscillations in the CO₂ flow rate in the capillary due to the biphasic flow as it is shown in Table 6.

Table 6. Experimental results.

Experiment	P _F MPa	CV %	T _F K	CV %	T _{nozz} K	CV %	m _{nozz} g/min	CV %	P _{nozz} MPa	CV %	T _{res} K	CV %	T _{cond} K	CV %	P _{prec} MPa	CV %	m _F kg/h	CV %
1	9.2	0.5	314.4	0.2	314.1	0.4	3.8	9.5	10.4	0.1	318.5	0.2	310.5	0.4	4.3	2.6	21.8	1.8
2	9.2	1.4	313.7	0.2	316.7	0.5	4.3	47.2	10.5	1.0	318.5	0.5	314.0	0.4	4.3	6.9	22.5	3.6
3	9.3	0.3	314.0	0.2	319.3	0.4	5.9	40.8	10.6	0.8	318.6	0.3	300.7	0.8	4.8	2.9	22.2	3.6
4	8.3	0.7	312.2	0.3	296.9	0.4	0.5	87.5	16.0	2.4	324.2	0.6	317.2	0.8	4.2	2.4	22.4	3.1
5	9.0	0.4	315.1	0.2	297.7	0.2	0.2	40.0	18.8	1.6	323.1	0.3	315.0	0.5	4.8	1.7	21.8	1.4
6	8.3	1.0	312.6	0.2	301.1	0.3	0.3	63.6	17.7	1.2	320.4	0.2	317.8	0.4	4.9	1.4	21.9	1.4

Experiment	Atomization	C _{BSA} mg/cm ³	q _{solution} μl/min	time min	Water recovery	Coating
1	Capillary	100	70	72	yes	no
2	Capillary	100	70	72	yes	no
3	Capillary	100	70	72	yes	no
4	Capillary	100	70	60	yes	no
5	Capillary	0	70	57	yes	-
6	Nozzle	50	100	61	yes	no

Solution 0.1 M NaH₂PO₄

Operation with the nozzle, in the experiment 6, at 300 K in the static mixer resulted in the same CO₂ flow rate as other experiments at similar temperature. However, in this experiment protein was not deposited in the nozzle.

Results from the spraying with the capillary are shown in the Figure 11. Complete coating of silica particles is not produced. There is only the presence of different particle sizes, less than 1 μm, on the surface. In the case of the experiment with the nozzle, results are shown in the Figure 12. There is no complete coating of the surface, only small particles of different sizes, less than 1 μm. In both cases, only small drops reached the surface of the particles without a complete coating of the particles.



Figure 11. Capillary spraying. $P_F = 9.2$ MPa; $T_F = 314$ K; $C_{BSA} = 100$ mg/cm³;
 $T_{nozzle} = 314$ K; $P_{nozzle} = 10.4$ MPa; $q = 70$ μl/min.

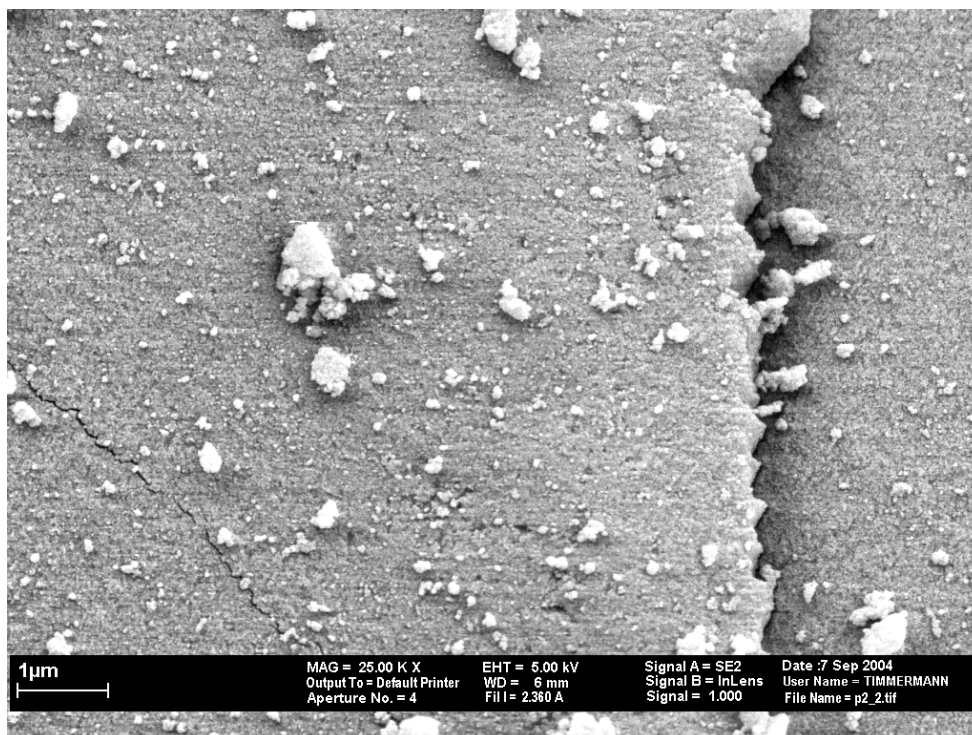


Figure 12. Nozzle spraying. $P_F = 8.3$ MPa, $T_F = 313$ K; $C_{BSA} = 50$ mg/cm³; $T_{nozzle} = 301$ K; $P_{nozzle} = 17.7$ MPa; $q = 100$ μl/min solution.

4. Conclusions.

Protein processing with SC-CO₂ requires controlling of precipitation problems when CO₂ pressure increases. BSA was used as model protein to study the effect of temperature, protein concentration, ionic strength, sugar concentration, and pressure-temperature cycles.

An adequate operating range without protein precipitation was successfully identified with temperature being below 318 K. Protein concentration should be limited to low values, less than 50 mg/cm³ to avoid precipitation.

This work shows the possibility of carrying out the coating of particles with proteins in a fluidized bed. The process was performed through recycling of CO₂ to decrease its water content in a low pressure condenser (4 – 5 MPa).

Two geometries were attempted for the spraying system. First, a capillary with a two phases flow, which did not give satisfactory results and a capillary with a nozzle at the end. In both cases the protein partially covers the surface of the silica particles.

5. Acknowledgements.

A. Martinez gratefully acknowledges the support of the Spanish Ministry of Education through a FPU Scholarship.

6. Symbols used.

AAD	[%]	average absolute deviation
Ar	[-]	Archimedes number $(d_p^3 g \rho_g (\rho_p - \rho_g) / \mu_g^2)$
CV	[-]	variation coefficient $100 (d_{p50} / \sigma)$
C	[mg/cm ³]	concentration
d_p	[m]	particle diameter
I	[mol/l]	ionic strength
Re	[-]	Reynolds number $(d_p U_{mf} \rho_g / \mu_g)$
U_{mf}	[m/s]	minimum fluidization velocity
μ_g	[Pa.s]	fluid viscosity
ρ_g	[kg/m ³]	fluid density
ρ_p	[kg/m ³]	particle density

7. References.

- [1] H. Hüsing, U. Schubert. Aerogels. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Weinheim: Wiley, 2002.
- [2] H. Namatsu, K. Yamazaki, K. Kurihara. Supercritical Drying for Nanostructure Fabrication without Pattern Collapse. Microelectronics Engineering. 1999; 46:129-136.
- [3] M.C. Lai, E.M. Topp. Solid-state chemical stability of proteins and peptides. Journal of Pharmaceutical Science 1999; 88: 489-500.
- [4] K. Imamura, T. Ogawa, T. Sakiyama, K. Nakanishi. Effects of Sugar on the Stabilization of Protein in the Dried State. Journal of Pharmaceutical Sciences 2003; 92(2): 266-274.
- [5] K. Masters . Spray drying handbook. Essex: Longman Scientific and Technical, 1991.
- [6] G. Oetjen, P. Haseley. Freeze-drying. Weinheim: Wiley-VCH, 2004.
- [7] B. Guignon, A. Duquenoy , E. D. Dumoulin. Fluid bed encapsulation of particles: principles and practice. Drying Technology, 2002; 20 (2): 419-447.
- [8] E. Teunou and D. Poncelet. Batch and continuous fluid bed coating- review and state of the art. Journal of Food Engineering 2002; 53: 325- 340.
- [9] K. Dewettinck and A. Huyghebaert . Fluidized bed coating in food technology. Trends in Food Science & Technology 1999; 10: 163-168.
- [10] Ting-Jie-Wang, A. Tsutsumi, H. Hasegawa and T. Mineo . Mechanism of particle coating granulation with RESS process in a fluidized bed. Powder Technology 2001; 118: 229-235.

- [11] R. Schreiber, C. Vogt., J. Werther and G. Brunner. Fluidized bed coating at supercritical fluid conditions. *Journal of Supercritical Fluids* 2002; 24: 137-151.
- [12] R. Schreiber, B. Reinke, C. Vogt, J. Werther, G. Brunner. High-pressure fluidized coating utilizing supercritical carbon dioxide. *Powder Technology* 2003; 138: 31-38.
- [13] R. Wiebe. The binary system carbon dioxide-water under pressure. *Chemical Reviews* 1941; 29: 475 – 481.
- [14] M.B. King, A. Mubarak, J.D. Kim , T. R. Bott. The mutual solubilities of water with supercritical and liquid carbon dioxide. *The Journal of Supercritical Fluids* 1992; 5: 296-302.
- [15] Jong Sung Lim, Youn Yong Lee. Phase Equilibria for Carbon-dioxide-Ethanol-Water System at Elevated Pressures. *The Journal of Supercritical Fluids* 1994; 7: 219-230.
- [16] M.A. Winters, B.L. Knuston, P.G. Debenedetti, H.G. Sparks, T.M. Przybycien, C. L. Stevenson, S. J. Prestrelski. Precipitation of Proteins in Supercritical Carbon Dioxide. *Journal of Pharmaceutical Sciences* 1996; 85(6): 586-594.
- [17] S. Moshashae, M. Bisrat, R. T. Forbes, H. Nyqvist, P. York. Supercritical fluid processing of proteins.I: Lysozyme precipitation from organic solution. *European Journal of Pharmaceutical Sciences* 2000; 11: 239-245.
- [18] W.K. Snavely, B. Subramanian, R. A. Rajewski, M. R. Defelippis. Micronization of Insulin from Halogenated Alcohol Solution Using Supercritical Carbon Dioxide as an Antisolvent. *Journal of Pharmaceutical Sciences* 2002; 91(9): 2026-2039.

- [19] P. Chattopadhyay, Gupta R.B. Protein Nanoparticles Formation by Supercritical Antisolvent with Enhanced Mass Transfer. *AIChE Journal* 2002; 48(2): 235-244.
- [20] G. Muhrer, M. Mazzotti. Precipitation of Lysozyme Nanoparticles from Dimethyl Sulfoxide Using Carbon Dioxide as Antisolvent. *Biotechnology Progress*, 2003; 19: 549-556.
- [21] J.F. Chin, S.L. Wheeler, A.M. Kibanov. On protein solubility in Organic Solvents. *Biotechnology and Bioengineering* 1994; 44: 140-145.
- [22] T. Arakawa, Y. Kita, J.F. Carpenter. Protein-Solvent Interaction in Pharmaceutical Formulations. *Pharmaceutical Research* 1991; 8(3): 285-291.
- [23] R. Thiering, F. Deghani, A. Dillow, N.R. Foster. Solvent effect on the controlled dense gas precipitation of model proteins. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 2000; 75: 42-53.
- [24] M. Jackson, H.H. Mantsch. Beware of proteins in DMSO. *Biochim. Biophys. Acta* 1991; 1078: 231-235.
- [25] M. Jackson, H.H. Mantsch. Halogenated alcohols as solvents for proteins: FTIR spectroscopic studies. *Biochim. Biophys. Acta* 1992; 1118: 139-143.
- [26] G. Houen. The solubility of proteins in organic solvents. *Acta Chem. Scand.* 1996; 50: 68-70.
- [27] S.P. Sellers, G.S. Clark, R.E. Sievers, J.F. Carpenter. Dry Powders of Stable Proteins Formulations From Aqueous Solutions Prepared Using Supercritical CO₂ – Assisted Aerosolization. *Journal of Pharmaceutical Sciences* 2001; 90(6): 785-797.
- [28] M.R. Ladish. *Bioseparations Engineering: Principles, Practice and Economics*. Wiley-Interscience, 2001.

- [29] M. B. Meyssami, M.O. Balban, A. A. Teixeira. Prediction of pH in Model Systems Pressurized with Carbon Dioxide. *Biotechnology Progress* 1992; 8: 149-154.
- [30] K.L. Toews, R.M. Shroll, C. M. Wai. pH-Defining Equilibrium between Water and Supercritical CO₂. Influence on SFE of Organics and Metal Chelates. *Analytical Chemistry* 1995; 67(22).
- [31] K.J. Ziegler, J.P. Hanrahan, J.D. Glennon, J.D. Holmes. Producing 'pH switches' in biphasic water-CO₂ system. *Journal of Supercritical Fluids* 2003; 27: 109-117.
- [32] R. Thiering , G. Hofland, N. Foster, G. Witkamp, L. van der Wielen. Fractionation of Soybean Proteins with pressurized carbon dioxide as a Volatile Electrolyte. *Biotechnology and Bioengineering* 2001; 73(1): 1-11.
- [33] G.W. Holland, M. van Es, L.A.M van der Wielen, G. Witkamp. Isoelectric Precipitation of Casein Using High-Pressure CO₂. *Ind.Eng.Chem.Res.* 1999: 38: 4919-4927.
- [34] M.A Winters, D.Z. Frankel, P.G. Debenedetti, J. Carey, M. Devaney, T.M. Przybycien. Protein purification with Vapor-Phase Carbon Dioxide. *Biotechnology and Bioengineering* 1999; 62(3): 247-258.
- [35] D.P. Nesta, J.S. Elliot., J.P. Warr. Supercritical Fluid Precipitation of Recombinant Human Immunoglobulin from aqueous solutions. *Biotechnology and Bioengineering* 2000; 67 (4): 457-464.
- [36] Ying-Chou Shih, J.M. Prausnitz, H.W. Blanch. Some Characteristics of protein precipitation by salts. *Biotechnology and Bioengineering* 1992; 40(10): 1154-1164.

- [37] Kuen-Shing Shiau, The-Liang Chen. Initial Protein Concentration Effects on Precipitation by Salt. *Biotechnology and Bioengineering* 1997; 53: 202-206.
- [38] R.A Curtis, J.M. Prausnitz, H.W. Blanch. Protein-protein and protein-salt interactions in aqueous protein solutions containing concentrated electrolytes. *Biotechnology and Bioengineering* 1998; 57(1): 11-21.
- [39] Yuh-Fun Maa, C.C. Hsu. Feasibility of Protein Spray Coating Using a Fluid-Bed Würster Processor. *Biotechnology and Bioengineering* 1997; 53(6): 560-566.
- [40] M.C. Flickinger, S.W. Drew. *Encyclopedia of bioprocess technology: fermentation, biocatalysis and bioseparation*. Vol 4. Protein aggregation, denaturation. 2134 - 2155. Vol 5. Thermal Unfolding. 2517 - 2527. New York: Wiley, 1999.
- [41] S.V. Kamat, E.J. Beckman, A. J. Russell . Enzyme Activity in Supercritical Fluids. *Critical Reviews in Biotechnology* 1995; 15 (1): 41-71.
- [42] V. Kasche, R. Schlothauer, G. Brunner. Enzyme denaturation in supercritical CO₂: stabilizing effect of S-S bonds during the depressurization step. *Biotechnology Letters* 1988; 10(8): 569-574.
- [43] A. Striolo, A. Favaro, N. Elvassore, A. Bertucco, V. Di Noto. Evidence of conformational changes for protein films exposed to high-pressure CO₂ by FT-IR spectroscopy. *Journal of Supercritical Fluids* 2003; 27: 283 – 295.
- [44] D. Kunii, O. Levenspiel. *Fluidization Engineering*. Boston: Butterworth-Heinemann, 1991.
- [45] D. Geldart. *Gas fluidization technology*. Chichester: Wiley, 1986.
- [46] A. Selby. *Carbon dioxide*. IUPAC. Commission on Thermodynamics. Oxford: Blackwell, 1976.

- [47] C. Vogt, R. Schreiber, J. Werther, G. Brunner. The expansion behavior of fluidized beds at supercritical fluid conditions. Proceedings World Congress on Particle Technology 4, Sidney, 2002.
- [48] R. Schreiber. Zur Thermodynamik des Beschichtung von Partikeln in einer Hochdruckwirbelschicht .Ph D. Thesis. TU Hamburg-Harburg, 2004.
- [49] P.G. Smith, A.W. Nienow. Particle growth mechanisms in fluidized bed granulation – I . Chemical Engineering Science 1983; 38: 1223-1231.
- [50] P.G. Smith, A.W. Nienow. A.W. Particle growth mechanisms in fluidized bed granulation – II: Comparison of experimental data with growth models. Chemical Engineering Science 1983; 38: 1233-1240.
- [51] B. Guignon, E. Regalado, A. Duquenoy, E. Dumoulin. Helping to choose operating parameters for a coating fluid bed process. Powder Technology 2003, 130: 193 – 198.
- [52] P. Welander, T.R. Vicent. Select the right spray nozzle. Chemical Engineering Progress 2001; 6: 75-79.
- [53] M. Lörcher, D. Mewes. Atomization of Liquids by Two Phases Liquid Flow through a plain orifice nozzle: Flow regimes inside the nozzle. Chemical Engineering Technology 2001; 24 (2): 167-172.

**A3. APLICACIÓN DE LOS FLUIDOS
SUPERCRÍTICOS EN EL RECUBRIMIENTO DE
PARTÍCULAS CON PROTEÍNAS.**

Este trabajo constituyó el punto final de los trabajos de investigación necesarios para la obtención del Grado de Doctor.

El trabajo fue realizado entre el 1 de febrero y el 15 de septiembre del 2004 gracias a la beca FPU (Referencia AP2000-4175) del Ministerio de Educación y Ciencia. Desearía expresar mi más profundo agradecimiento al Profesor Gerd Brunner de la Universidad Técnica de Hamburgo, Departamento de Ingeniería de Procesos, sección de Separaciones Térmicas, por haber permitido la realización de este trabajo experimental.

En las siguientes páginas se reproduce el informe final en su formato original.

Spray coating of particles with a protein in a supercritical fluidized bed.

A. Martinez and G. Brunner

*Technische Universität Hamburg-Harburg, Arbeitsbereich Thermische
Verfahrenstechnik, Eissendorfer Strasse 38, D-21073 Hamburg, Germany.*

Abstract.

Supercritical fluids are an alternative media for the production of dry powders and the coating of proteins. This preliminary work studies the use of a fluidized bed operated with supercritical CO₂ to coat particles of silica (227 μm) with bovine serum albumin (BSA). To this end, the fluidization conditions were studied in a range between 8.0 MPa and 13 MPa and for temperatures between 308 K and 328 K, both compatible with protein's stability conditions. Screening of an adequate media to process the protein under supercritical CO₂ limited temperature values to less than 318 K, because under these conditions proteins can be processed without precipitation.

A continuous process of drying, by recycling the CO₂, was tried with success. For this purpose two types of spraying systems were used: a nozzle of 50 μm and a biphasic capillary with supercritical CO₂. In both cases a partial coating of the particles was obtained.

Keywords: fluidized bed, supercritical fluid, coating, protein, drying

1. Introduction.

Drying with supercritical fluids has been a widely used method in the production of aerogels [1] and in microelectronics [2] because it reduces shrinkage and cracking problems that appear with traditional drying media. It can also be used in other processes as drying agent. Supercritical dehydration of proteins is, therefore, a new challenge in biotechnological processes.

Because a great deal of physical and chemical degradation is enhanced by the presence of water dehydration of proteins is a necessary process [3, 4]. Freeze-drying and spray drying are widely used in protein manufacture [5, 6]. However, these processes create additional problems in protein quality. For example, spray drying and freeze drying at high or low temperatures, respectively, can denature proteins.

Protein processing allows several possibilities, which depend on the desired characteristics of the final solid product: powders or core-shell particles. Production of encapsulated materials with fluidized beds is a well-known technique [7-9], which has been only extended to several applications with supercritical fluids [10-12].

Supercritical fluids have several properties that make it interesting for drying processes. It can decrease the amount of solvent that it carries just by decreasing the pressure without changing its temperature. Other important characteristics include that it provides a sterilized media for pharmaceutical and biotechnology manufacture and that it can be carried out at low temperatures compatible with protein activity.

The development of the spray drying fluidized bed requires basic experimental information about the hydrodynamics of the particles in the bed, being the minimum fluidization velocity the most important variable for the design. The use of empirical correlations introduces a lot of error in the prediction. Moreover under supercritical conditions the number of experimental data is very low and is necessary to know the effects of temperature and pressure on the hydrodynamics.

Under supercritical conditions CO_2 is an apolar molecule. Consequently, this property limits the amount of water that CO_2 can carry as it is shown in the equilibria data for the system $\text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2$ referenced by several authors [13, 14]. In Figure 1, solubility shows a minimum at temperatures next to critical point and its value increases at higher pressure. The addition of small amounts of a polar solvent, as a cosolvent, increases the amount of water soluble in SC-CO_2 . For example, a high increase in water content in the drying mixture is observed when relatively low amounts of ethanol are added to CO_2 in the range between 10 MPa and 13 MPa. This effect can be, therefore, used for increasing the drying power of CO_2 [15].

Spray coating can be carried out in a continuous way by recycling CO_2 and using a condenser after depressurizing CO_2 . The solubility of water in SC-CO_2

increases with pressure, which allows drying SC-CO₂ before it goes through the fluidized bed by expanding it. However, the use of SC-CO₂ limits the amount of water, because if excessive water is injected there is a risk of agglomeration. Solubility data, Figure 1, indicate that the amount of water that could be evaporated in a process operated at 313 K and 10 MPa is approximately 0.3 g H₂O /kg CO₂ if the operating condition in the condenser is 304 K and 4.5 MPa. This drying capacity can reach a value of 0.6 g /kg CO₂ if SC-CO₂ enters in the fluidized bed without water.

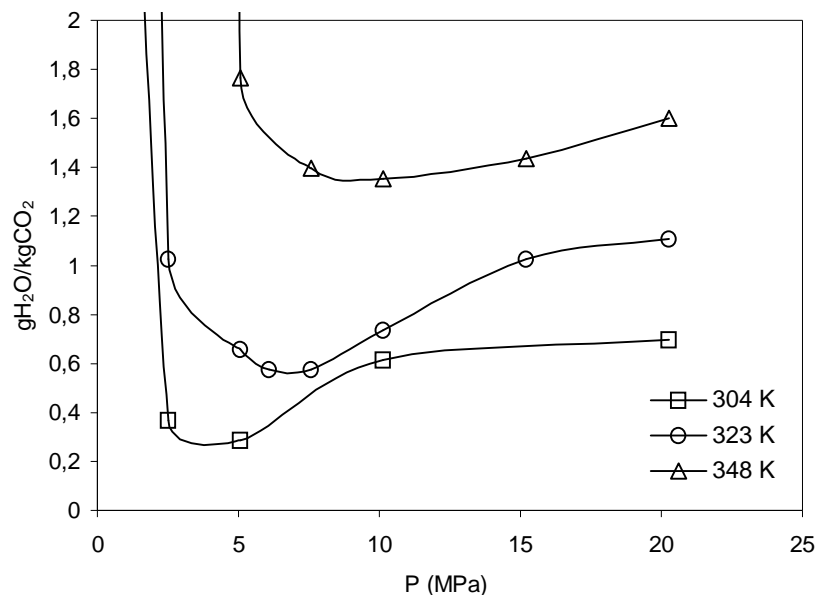


Figure 1. Solubility of water in CO₂ [13, 14].

Most literature focuses on the use of protein-solvent solutions using CO₂ as an antisolvent [16-20]. However, processing with solvents has two problems: traces of solvent remain in the product and the solvent can denature the protein [21-26]. Recently, the use of a novel supercritical CO₂-assisted nebulization of protein water solutions for producing particles with a narrow size

distribution and without denaturation has been reported [27]. Therefore, the development of new processes that make use of supercritical fluids, as a clean technology, has to overcome new problems associated with the stability of proteins in a supercritical media. Proteins by themselves are insoluble in liquid and supercritical CO₂, and it is necessary to use aqueous solutions as the best media.

The processes governing denaturation are not well understood yet, and selection of optimum conditions depends on many factors. In general, protein stability is a function of pH, surface hydrophobicity, surface charge distribution, size, salt type in solution, temperature and, initial concentration of protein. Understanding how these factors affect the stability of a particular protein is the first step toward processing proteins with carbon dioxide.

Adjusting the pH of a solution so that it is close to the protein's isoelectric pH may also modify the stability of proteins. At this pH, precipitation may result since the electrostatic repulsion between molecules is at a minimum and thus, solubility of proteins increases as the pH increases above and below the pI. A change in pH changes the ionization of the protein and therefore its solubility, even when the protein is dissolved in concentrated salt solutions. Precipitation at the pI is enhanced by decreasing the ionic strength of the solution or by increasing its temperature [28]. In general, isoelectric precipitation is generally accompanied by denaturation and inactivation of the precipitated protein. Consequently, protein activity is not recovered and the precipitate may fail to redissolve in buffer solutions.

The use of supercritical carbon dioxide to process protein solutions decreases the pH of the solution down to values close to pH 3. In all cases, as the

temperature increases, the solubility of CO₂ in water decreases, resulting in a higher pH value. At higher pressures the pH of the solution does not change significantly with further pressure increase [29-31]. Isoelectric precipitation of proteins with carbon dioxide has been examined successfully in some studies [32-35]. In this type of processes, pressure is a variable, which easily allows controlling the value of the pH and the fraction of proteins precipitated.

Thereby, in processing protein solutions with carbon dioxide pH values must be controlled. This problem can be overcome by adding buffers. This topic has not been studied in depth and to the best of our knowledge only Seller's work [27] looked into the buffering capacity of several solutions at different concentrations. These values were measured after the expansion of the mixture with a probable error due to CO₂ effervescence.

The effect of salts on protein solubility is described by a salting-in region at low salt concentrations [36-39]: protein solubility increases as salt concentrations increase. And a salting out region, at high salts concentration that causes a precipitation of the proteins. The ions that are more effective in salting-out and precipitating proteins from aqueous solutions, so called kosmotropes, create the biggest structuring of water molecules. Chaotropes, or water structure breakers, have the opposite effect and promote dissolution, and in some cases cause unfolding and denaturation of the protein. Thus, the control of ionic strength and the type of ions should be kept in mind because addition of buffers to control the pH could account for the change in protein solubility.

Other important points in the processing of proteins are temperature and protein concentration. In the first case an increase in temperature produces a decrease

in solubility in water protein systems. The limit for operational work is about 333 K; higher temperature produces thermal denaturation and precipitation [40].

In the second case, protein solubility is a function of the initial concentration [37], BSA is an example of this type of proteins: its solubility decreases with increasing initial concentrations.

Although biocatalysis in supercritical fluids has been studied for nearly to two decades, many fundamental issues remain unaddressed [41]. The interaction between a solvent and an enzyme still requires both a qualitative and quantitative understanding. Several factors such as the depressurization rate of SC-CO₂, and the solvent water content has a direct effect on the rate of denaturation, being the enzymes containing disulfide bridges less prone to the denaturation [42]. Some authors [43] have indicated that the activity of the protein could be momentarily interrupted while the proteins are treated with SC-CO₂ and then regained when depressurizing.

Sucrose is known to inhibit the large scale conformational changes associated with protein denaturation. In general, osmolytes stabilize the native state, because they are preferentially excluded from the proteins surface: they favour the more compact native state over the structurally expanded denatured state. Thereby, the addition of saccharides in the aqueous protein formulation prior to supercritical fluid processing stabilizes protein during dehydration as well as increases the overall storage stability of the dried product. The stabilizing capacity of disaccharides has been reported for the preservation of the protein structure and activity in aqueous parenteral formulations and solid formulations produced by spray drying and freeze drying [27].

In this preliminary work a study of the coating with proteins in a fluidized bed has been carried out. Using a model protein, bovine serum albumin, four variables have been studied: temperature, protein concentration, salts concentration and the addition of sugar; all of them in a CO₂ atmosphere under different temperatures and pressures. The best operating conditions for the protein has been used to coat silica particles in a supercritical CO₂ fluidized bed. The minimum fluidization velocity of the particles has been studied; this knowledge has been used to coat silica particles with BSA in a supercritical fluidized bed.

2. Materials and methods.

The minimum fluidization velocities are measured with the experimental setup shown in Figure 2. Three heated high-pressure autoclaves are installed, whereby the fluidized bed autoclave is the largest (2.5 l). The others are used to compensate the pressure fluctuations caused by the pulsating of carbon dioxide. Carbon dioxide is taken from a storage tank with approximately 6 MPa. A compressor (Hofer) allowed for a maximum flow rate of 50 kg/h. The fluidized bed column has a diameter of 39.2 mm and a height of 550 mm. Differential pressure sensors (Sensym), to measure the pressure drop across the fluidized, bed are installed inside the high pressure autoclave together with the fluidized bed column. The minimum fluidization velocity was determined by measuring the pressure drop across the fluidized bed and the fluid velocity at constant pressure and temperature. The minimum fluidization velocity mentioned in this

study was obtained with defluidization curves according to the method proposed by Kunii and Levenspiel [45].

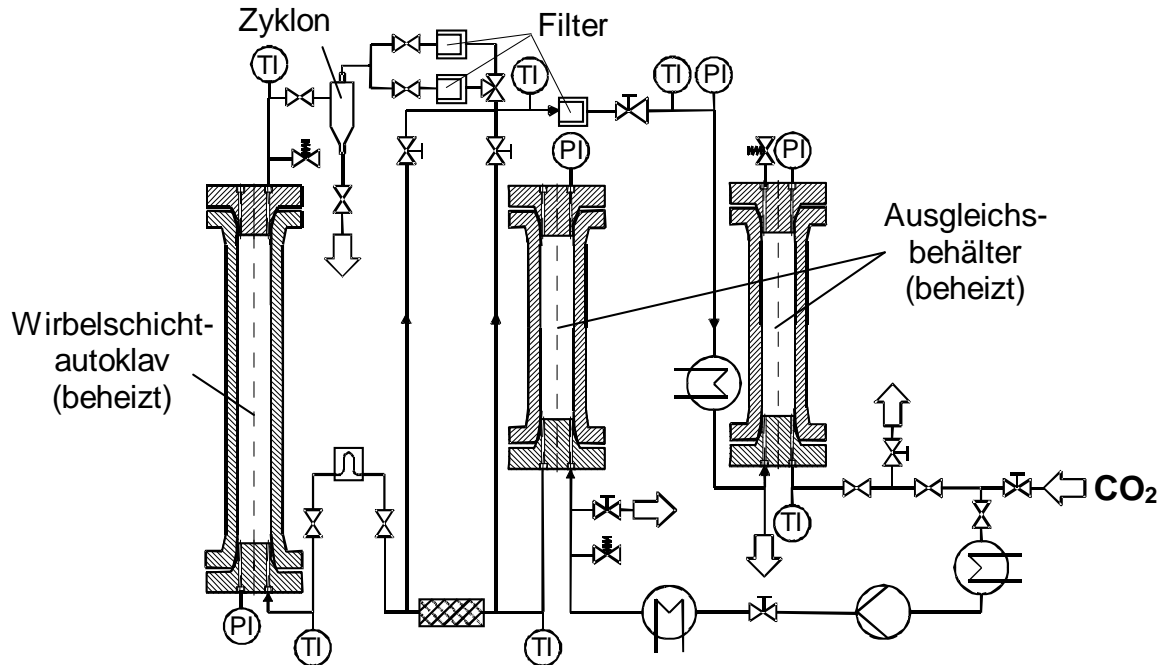


Figure 2. Schematic diagram of the high-pressure fluidized bed setup.

Pressure and temperature were varied according to a 3^2 experimental design with three central points to study the minimum fluidization velocity. The levels of the variables were equally spaced with three levels for pressure (8 MPa, 10.5 MPa and 13 MPa) and three levels for temperature (308 K, 318 K and 328 K). In this range of pressure and temperature the properties of the supercritical carbon dioxide change significantly.

The characteristics of the particles used in the experiments are shown in Table 1. According to Geldart's powder classification [44], silica particles are solids B (sand-like) and sugar particles are solids A (aeratable). In all cases, 60 g of particles were used in each experiment.

Table 1. Characteristics of particles.

Solids (vendor)	$d_{p,50}$ (μm)	CV%*	density (kg/m^3)	Shape/surface character
Sugar (Microcristal 120, Beghin Say)	140	42	1588	Cubic/even
Silica gel (Silica gel 60, Merck)	277	32	2234	Spherical/even

* Coefficient of variation.

Experiments with the model protein were carried out with bovine serum albumin (BSA) purchased from Sigma Chemicals Co. St. Louis, Na_2SO_4 , NaH_2PO_4 and sucrose were purchased from Merck.

A diagram of the apparatus is depicted in Figure 3. The approximated internal volume of the cell was 80 ml. Protein (BSA) and water solutions of protein (BSA) were introduced in a centrifuge vial with a diameter of 10 mm inside the cell. The mass of protein was 0,5 grams for the experiments with solid protein and a volume of 3,2 ml of solution in the other experiments. Pressure was increased in steps of 1 MPa waiting for 15 minutes up to the next step in pressure; these steps produced increases of up to 3 K inside the cell.

Protein solution was injected in the fluidized bed with an ISCO 260 D syringe pump operated at constant flow rate.

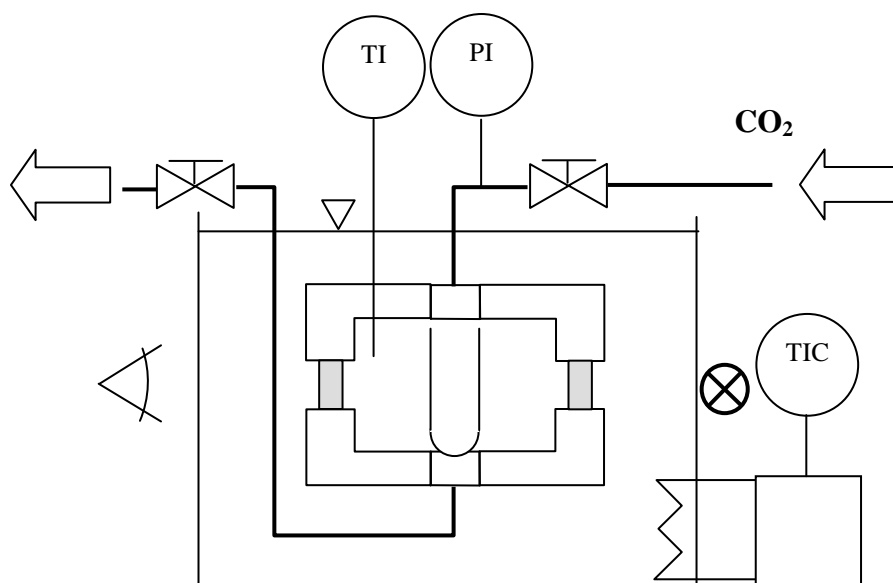


Figure 3. Diagram of the view cell. (1) Centrifuge vial. (2) Sapphire window.

3. Results and discussion.

3.1. Velocities of minimum fluidization.

Figure 4 and 5 show the minimum fluidization conditions obtained by defluidization curves for silica and sugar particles. The thermodynamic properties of carbon dioxide were obtained from IUPAC Tables [46].

Results of the experiments are plotted in Figures 4 and 5 with U_{mf} , velocity of minimum fluidization, shown as a function of pressure or temperature while the other conditions were held constant. The trend in these data can be explained in terms of the balance of viscous and turbulent forces for each system. Thus, examining the effect of pressure in Figure 4 for sugar and silica particles, it can be seen that U_{mf} decreases gradually with pressure in the supercritical region

but decreases more rapidly for pressures near the critical point. It is known that viscous forces predominate in packed beds for Reynolds number less than 20 ($Re < 20$) [44], while turbulent forces begin to predominate for $Re > 100 - 200$. Reynolds numbers for U_{mf} (Re_{mf}) in Figure 4 are low ($Re_{mf} < 3$), the flow is in the viscous region where U_{mf} is inversely proportional to the viscosity ($1/\mu$).

Similar arguments are applied to Figure 5 to explain the effect of pressure on U_{mf} . Re_{mf} resides entirely in the laminar region in which U_{mf} is proportional to ($1/\mu$). Supercritical fluid viscosity decreases with temperature. Hence, U_{mf} increases steadily with increasing temperatures both for sugar and silica particles.

In Figure 6 experimental data are compared with the values from other authors that used SC CO_2 and particles in the same range of sizes ($60 \mu m - 300 \mu m$). Results are in agreement with those from other authors [47,48].

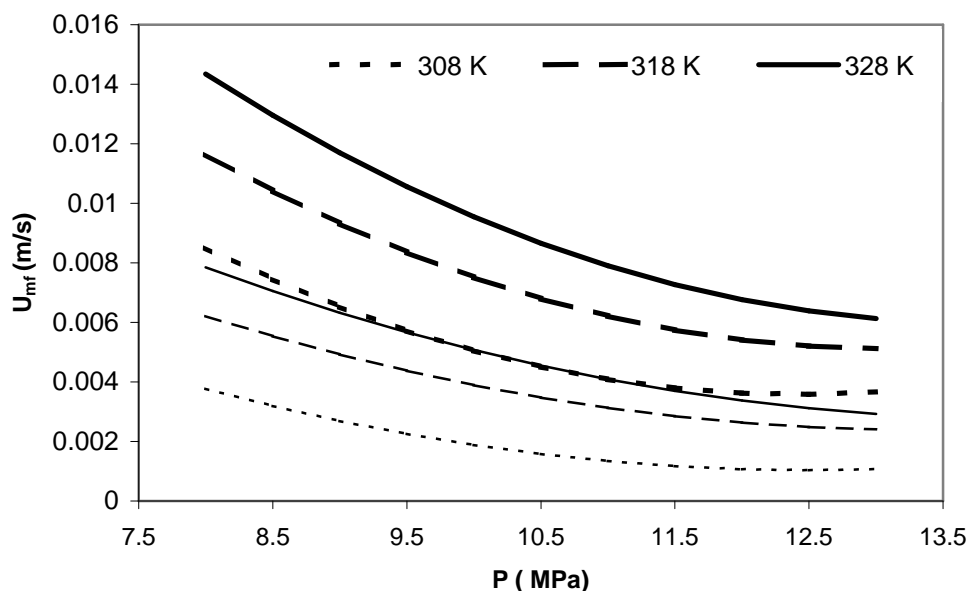


Figure 4. Effect of temperature on U_{mf} for silica and sugar particles (thin lines: sugar and thick lines: silica).

308 K	Re_{mf} 0.39 – 0.17	308 K	Re_{mf} 1.74 – 1.19
318 K	Re_{mf} 0.56 – 0.40	318 K	Re_{mf} 2.08 – 1.68
328 K	Re_{mf} 0.64 – 0.46	328 K	Re_{mf} 2.30 – 1.90
Sugar particles ($d_p = 140 \mu m$)		Silica particles ($d_p = 277 \mu m$)	

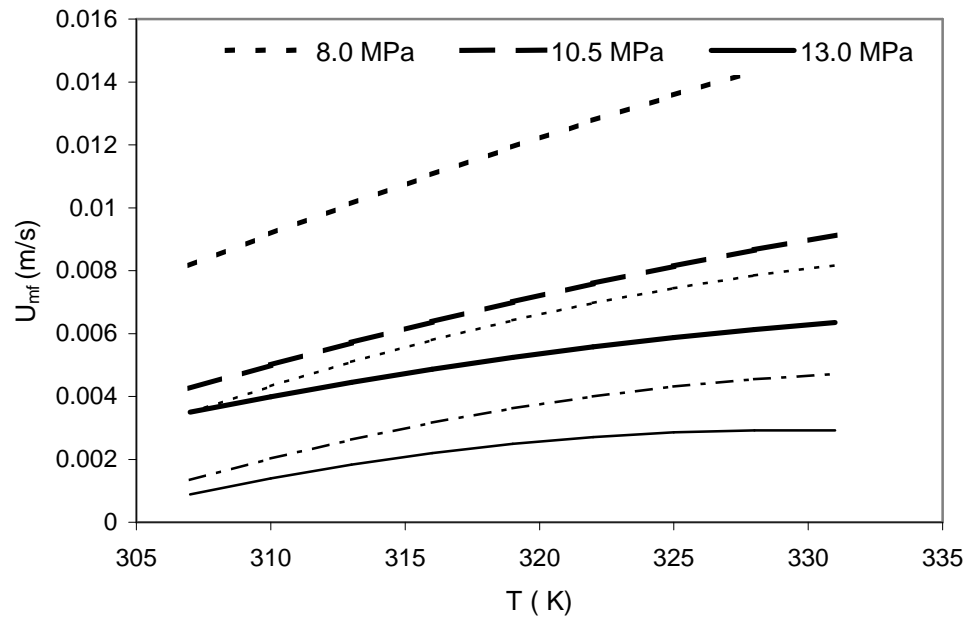


Figure 5. Effect of pressure on U_{mf} for silica and sugar particles (thin lines: sugar and thick lines: silica).

8.0 MPa Re_{mf} 0.40 - 0.65
 10.5 MPa Re_{mf} 0.26 - 0.54
 13.0 MPa Re_{mf} 0.17 - 0.43
 Sugar particles ($d_p = 140 \mu\text{m}$)

8.0 MPa Re_{mf} 1.74 - 2.31
 10.5 MPa Re_{mf} 1.50 - 2.10
 13.0 MPa Re_{mf} 1.20 - 1.90
 Silica particles ($d_p = 277 \mu\text{m}$)

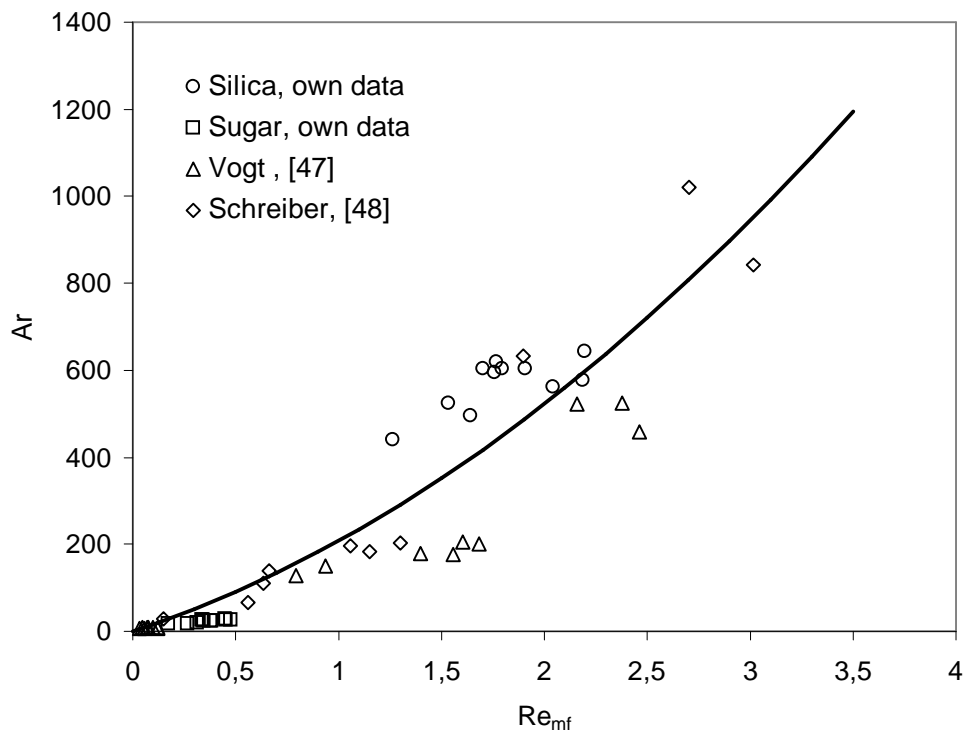


Figure 6. Experimental data for the minimum fluidization velocity. (Ar = Archimedes number and Re_{mf} = minimum fluidization Reynolds number).

3.2. Screening of an adequate media for processing protein aqueous solutions.

Two experiments were carried out in the view cell with liquid CO₂ at 298 K and 303 K. As expected solid protein was insoluble in liquid CO₂. Additionally, experiments at 308 K and 328 K with a CO₂ pressure of 20 MPa were performed. In these experiments enough water was placed at the bottom of the cell to saturate CO₂. Two hours later no changes were observed regarding the protein. After depressurizing the cell, protein crystals formed a cake. The combination of an aqueous atmosphere and high pressures of CO₂ reduces the glass temperature of the protein causing agglomeration.

The effect of ionic strength, temperature, BSA concentration and sugar concentration on protein stability was studied in two sets of experiments. In the first set, all the experiments were carried out with a concentration of BSA 50 mg/cm³ and no salt was added to the solution. Variables were combined according to a 2² experimental design with a central point. In the second set, temperature, ionic strength and BSA concentration were combined in a 2³ experimental design. In both cases, three variables were observed: occurrence of precipitation, precipitation pressure, and change in colour. Experimental conditions are shown in Table 2 and results in Tables 3 and 4.

Table 2. Experimental conditions for the effect of the ionic strength.

C_{BSA} (mg/cm ³)	T (K)	I (M)	C_{sugar} (mg/cm ³)	Coded value
100	328	0.1	10	+
-	318	-	5	0
50	308	0.01	0	-

Results show that the protein was stable in solution at low temperatures 308 K (35°C). However, it precipitated at high temperature, 328 K (55°C), in all experiments. The precipitation pressure depends on BSA concentration, ionic strength, and sugar concentration as is shown in Tables 3 and 4. These results were in agreement with those found in protein solutions as temperature increases [28], but here experiments were carried out in a SC-CO₂ atmosphere. Addition of sugar decreases precipitation pressure and, therefore, the protein precipitates easily. A simultaneous rise in pressure and sugar concentration stabilized the solution and caused it to precipitate at higher pressures, as it is shown in Table 2. Experiments carried out at lower temperatures, 328 K, confirmed the high effect of temperature on precipitation: BSA remains stable in solution.

Table 3. Experiments at $C_{BSA} = 50 \text{ mg/cm}^3$.

	C_{sugar}	T	Precipitation	Color	Precipitation MPa
1	-	-	no	light white	-
2	-	+	yes	white	3
3	+	-	no	white	-
4	+	+	yes	browning	1
5	0	0	yes	light brown	5

An increase of protein concentration reduces the pressure at which protein precipitates as is shown in Table 4. In the system salt-protein- CO_2 protein precipitates only at high temperature 328 K. This result confirms the effect of temperature observed previously for the system sugar-protein- CO_2 . Precipitation pressure at high temperatures depends on ionic strength and BSA concentration. An increase of both factors produces a decrease in precipitation pressure.

Ionic strength has only a slight effect on precipitation pressure; by low BSA concentrations the increase of ionic strength results in a decrease of the pressure at which precipitation takes place. A maximum has been found that indicates the existence of two regions: at low ionic strength, stability is enhanced with increasing ionic strength. And at high ionic strength, salts induce precipitation. This global behaviour is important to formulate an adequate media because the addition of buffers to control the pH can act as protein stabilizers in the solution.

Table 4. Experimental results.

	C_{BSA}	I	T	Precipitation	Color	Precipitation MPa
1	-	-	-	no	light white	-
2	-	-	+	yes	browning	7
3	-	+	-	no	light white	-
4	-	+	+	yes	browning	6
5	+	-	-	no	light white	-
6	+	-	+	yes	browning	3
7	+	+	-	no	light white	-
8	+	+	+	yes	browning	3

An additional experiment was carried out with a 50 mg BSA/ cm³ concentration and a high ionic strength of 1 M at 308 K. Results showed precipitation at 6.0 MPa. This may be explained by the high ionic strength, which produced a salting out effect in the solution.

A change in color was observed in protein solution as pressure increases. At low temperatures a light white color was visualized at high pressures (>10 MPa) up to the maximum pressure studied. However, at high temperatures the solution became brown when the precipitation began. Browning was observed in high temperature experiments in the supernatant. This phenomenon was reversible and when the system was depressurized it recovered its color. No effect of the initial concentration and the ionic strength was observed.

Two experiments were performed to study the reversibility of the precipitated protein and the influence of the temperature-pressure cycle on the precipitation.

Both experiments were carried out at the same ionic strength of 0.01 M and with the same BSA concentration of 100 mg/cm³.

The first pressure-temperature program was started at room conditions. Temperature was increased at 1 K/min up to 328 K. Pressure was then increased in 1 MPa steps each 20 minutes up to 18 MPa. Precipitation occurred at 3 MPa. In the second pressure-temperature program, first, the temperature was increased up to 308 K, and then the pressure was increased up to 18 MPa in 1 MPa steps, each lasting 20 minutes. Finally, temperature was increased up to 328 K. Protein precipitated at 323 K as it is shown in Figure 7. This behavior is of a great importance to process proteins because precipitation could occur in the piping if temperature is too high.

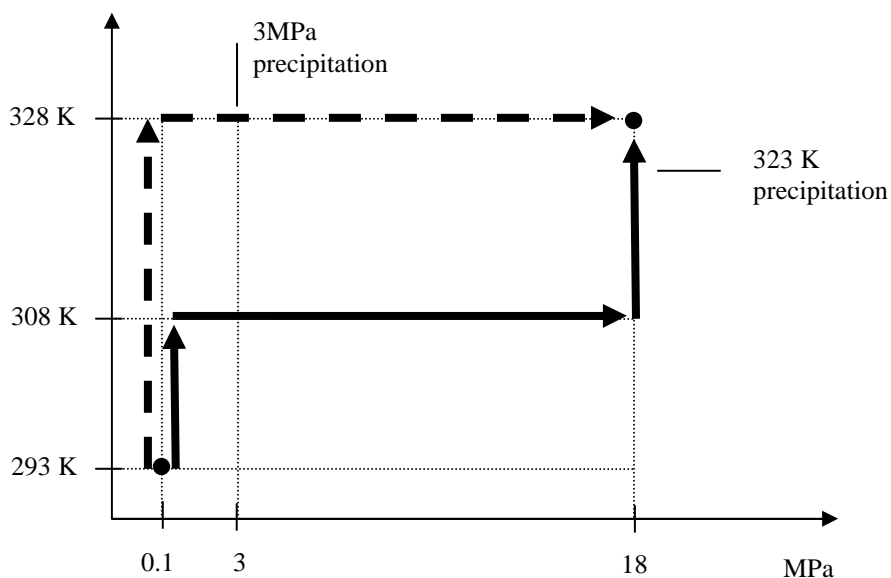


Figure 7. Temperature and pressure cycles ($I = 0.01 \text{ M}$; $C_{\text{BSA}} = 100 \text{ mg/cm}^3$).

3.3. Spraying of the protein solution.

The operating conditions in the fluidized bed are limited by the physical chemical processes affecting the protein. As the previous experimental work showed, high temperatures, above 313 K, can produce protein precipitation. Thus, the limit in temperature operation in the fluidized bed is in the range between 313 K and 323 K.

Pressure influences solubility of water in SC-CO₂, the higher the pressure the higher the solubility as it is shown in Figure 1. However, only at levels between 8 MPa and 15 MPa is the variation of the water content with pressure more significant. At higher pressure solubility depends on temperature.

A fluidization velocity of $1.2 U_{mf}$ has been used in all experiments as a conservative value [49, 50]. Higher velocities, above the minimum bubbling velocity, produce bubbles. In this fluidization regimen, part of the gas goes through the fluidized bed without contacting effectively with the particles and if velocity is high enough, entrainment appears. In contrast, low fluidization velocities can cause agglomeration [49-51].

The maximum theoretical amount of water that can be introduced in the spray depends on the fluidization velocity and the operating conditions in the fluidized bed. The amount of water in the CO₂ stream at the fluidized bed entrance is unknown and its value increases up to the saturation conditions in the condenser. Data showed in Table 5 are conservative for the operation in the fluidized bed.

The low flow rate of protein solution makes it difficult to use a liquid nozzle to spray. Several alternatives are possible [52]; however, the development of a

new process without an auxiliary installation for spraying is more interesting from the technical point of view.

A spray of small drops is formed expanding a liquid in a two phases nozzle or in a capillary [53]. SC-CO₂ is dispersed within the liquid and a biphasic flow occurs. Beyond the end of the capillary the gas flow expands and the liquid is broken into drops.

Table 5. Controllable variables in the coating operation.

Controllable variable	Range
m_F , mass flow of CO ₂ to the fluidized bed (kg/h)	1.2 U_{mf}
T_F , temperature in the fluidized bed (K)	308 K – 318 K
P_F , pressure in the fluidized bed (MPa)	80 MPa – 130 MPa
$q_{solution}$, flow of protein solution (μ l/min)*	Max. 6.5 g / h
C_{BSA} , concentration of protein solution (mg/cm ³)	0 – 100
T_{nozz} , temperature in the nozzle (K)	308 K – 318 K
P_{nozz} , pressure in the nozzle (MPa)	12 MPa – 20 MPa
m_{nozzle} , mass flow of CO ₂ in the nozzle (kg/h)	max 8 g / min

* This amount depends on the type of particle and U_{mf}

Two alternatives were tried. The first, showed in Figure 8, with a T-mixer and a capillary of 0.87 mm internal diameter and 850 mm length. And the other one, showed in Figure 9, with the same T-mixer and capillary, but in this case with a 50 μ m nozzle at the end. In both cases, the capillary is immersed in the fluidized bed of particles. The droplet formation depends on the ratio of SC-CO₂ liquid solution, temperature, pressure and the operating conditions inside the fluidized

bed influence the disintegration of the droplets and the spreading on the particles. The high pressure SC-CO₂ stream in the nozzle is supplied by the process, which requires an adequate pressure drop in the installation as Figure 10 shows.

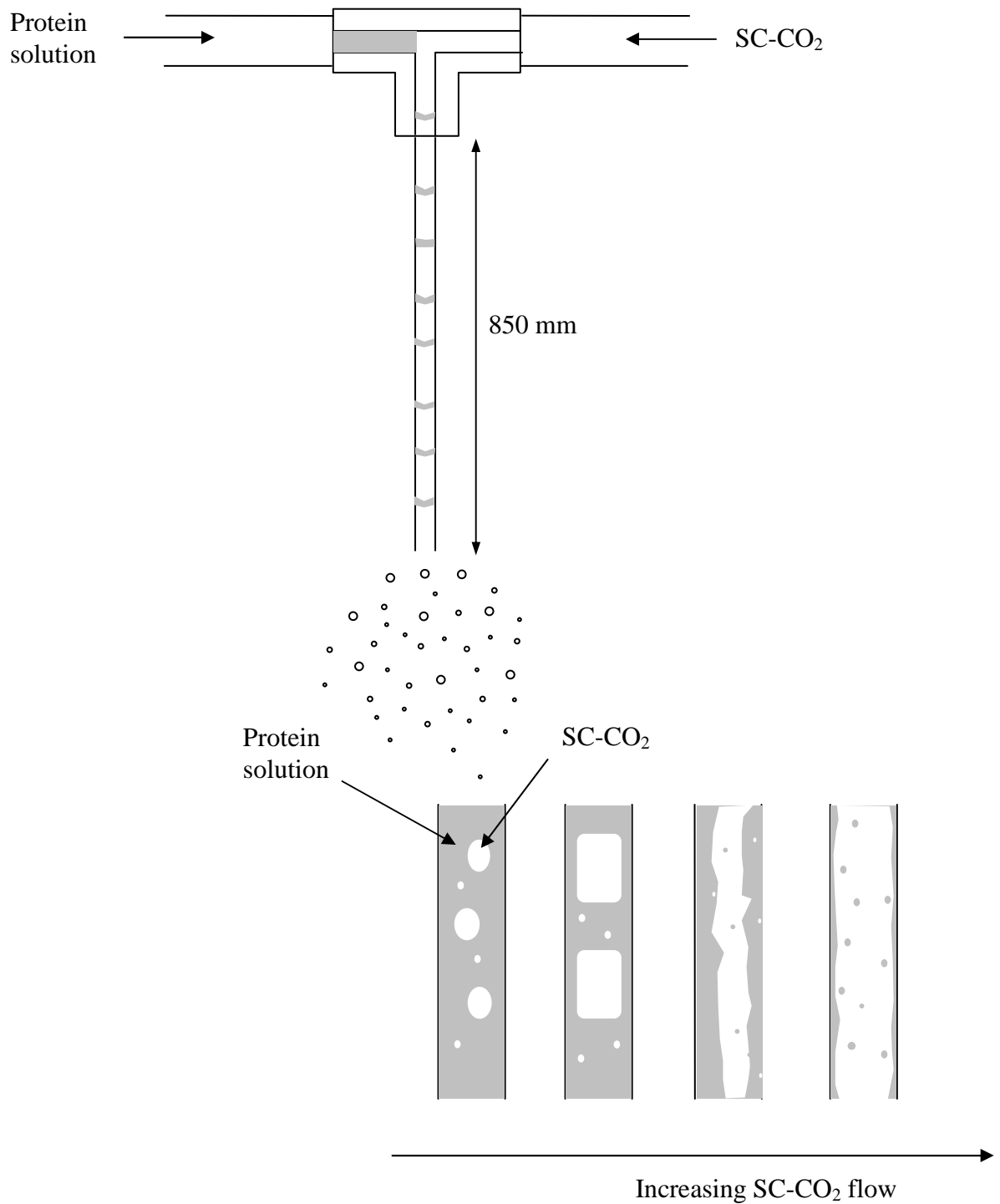


Figure 8. T-mixer in the installation.

Temperature in the capillary was maintained below 318 K to avoid protein precipitation. An increase in pressure produces an increase in solubility of CO₂ in the protein solution as Figure 9 shows. This effect favours the subsequent breakage of the droplets in the spray producing smaller droplets.

The concentration of protein in water was maintained below 100 mg/cm³ as a conservative value. Previous studies showed the effect of protein concentration on its precipitation.

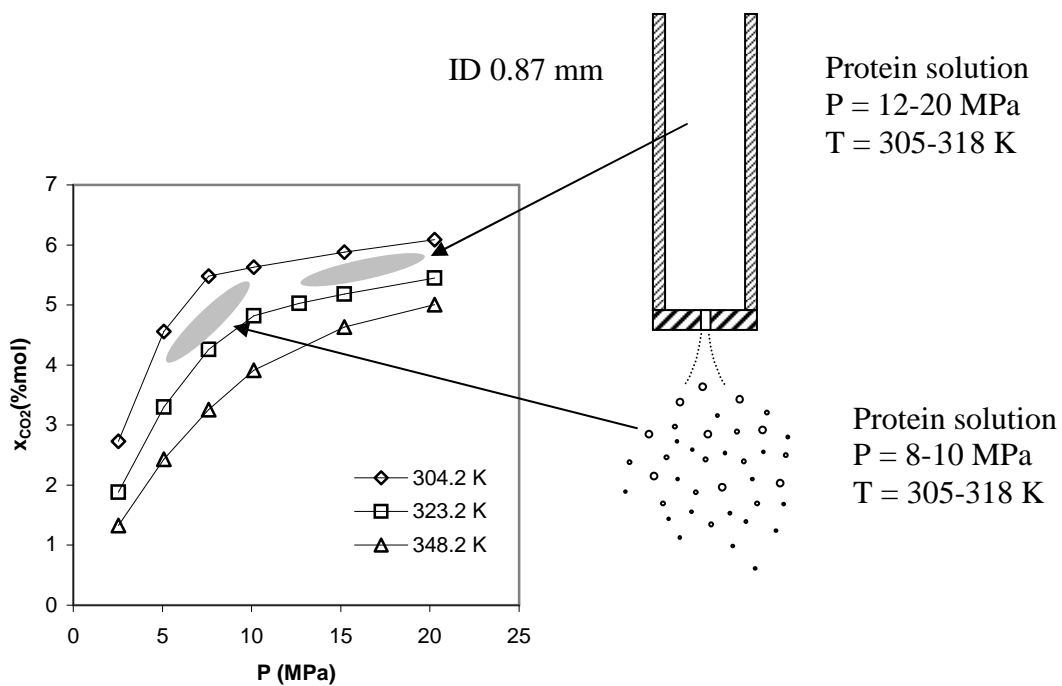


Figure 9. Spraying of a saturated solution CO₂- H₂O. Data from [5, 6].

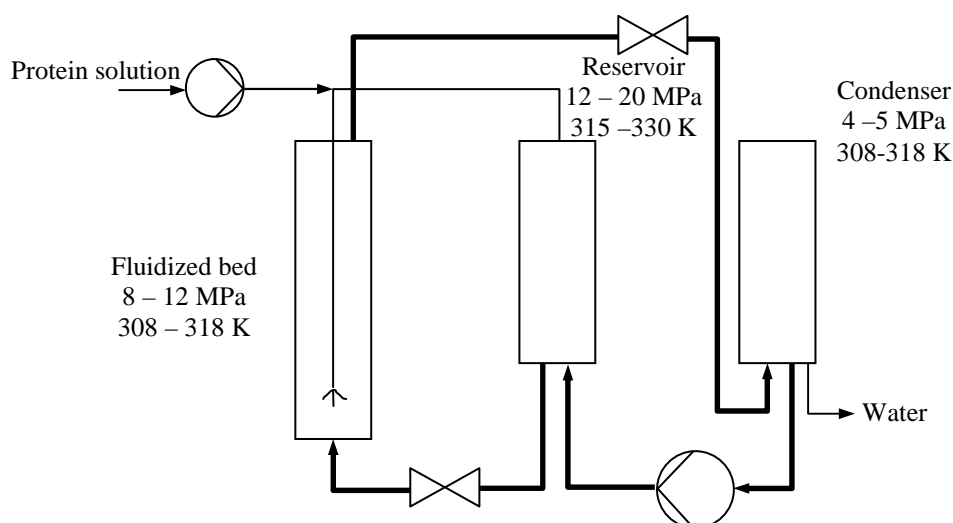


Figure 10. Flow diagram for the coating process.

Six experiments with silica particles were performed to determine the operation of the spray systems proposed. Results are shown in Table 6. The operating conditions in the fluidized bed and in the condenser allow for the continuous elimination of water from the process; after each experiment water was found in the condenser. All experiments carried out with the capillary atomizer missed the target of coating particles because most of the protein was deposited around the capillary. Several factors could influence this result. A high flow of CO_2 in the capillary was able to dry the water and the protein precipitated; this effect could be enhanced by the highly concentrated protein solution.

Experiments 1, 2, 3 and 4 showed a CO_2 flow rate increase in the nozzle as the temperature of the CO_2 goes up. The addition of a buffer, NaH_2PO_4 , to maintain the pH value resulted in the same behaviour. Experiment 5 was performed

without protein at low temperature (298 K) and a similar CO₂ flow rate was obtained as in experiment 4. In all cases there were high oscillations in the CO₂ flow rate in the capillary due to the biphasic flow as it is shown in Table 6.

Table 6. Experimental results.

Experiment	P _F MPa	CV %	T _F K	CV %	T _{nozz} K	CV %	m _{nozz} g/min	CV %	P _{nozz} MPa	CV %	T _{res} K	CV %	T _{cond} K	CV %	P _{prec} MPa	CV %	m _F kg/h	CV %
1	9.2	0.5	314.4	0.2	314.1	0.4	3.8	9.5	10.4	0.1	318.5	0.2	310.5	0.4	4.3	2.6	21.8	1.8
2	9.2	1.4	313.7	0.2	316.7	0.5	4.3	47.2	10.5	1.0	318.5	0.5	314.0	0.4	4.3	6.9	22.5	3.6
3	9.3	0.3	314.0	0.2	319.3	0.4	5.9	40.8	10.6	0.8	318.6	0.3	300.7	0.8	4.8	2.9	22.2	3.6
4	8.3	0.7	312.2	0.3	296.9	0.4	0.5	87.5	16.0	2.4	324.2	0.6	317.2	0.8	4.2	2.4	22.4	3.1
5	9.0	0.4	315.1	0.2	297.7	0.2	0.2	40.0	18.8	1.6	323.1	0.3	315.0	0.5	4.8	1.7	21.8	1.4
6	8.3	1.0	312.6	0.2	301.1	0.3	0.3	63.6	17.7	1.2	320.4	0.2	317.8	0.4	4.9	1.4	21.9	1.4

Experiment	Atomization	C _{BSA} mg/cm ³	q _{solution} μl/min	time min	Water recovery	Coating
1	Capillary	100	70	72	yes	no
2	Capillary	100	70	72	yes	no
3	Capillary	100	70	72	yes	no
4	Capillary	100	70	60	yes	no
5	Capillary	0	70	57	yes	-
6	Nozzle	50	100	61	yes	no

Solution 0.1 M NaH₂PO₄

Operation with the nozzle, in the experiment 6, at 300 K in the static mixer resulted in the same CO₂ flow rate as other experiments at similar temperature. However, in this experiment protein was not deposited in the nozzle.

Results from the spraying with the capillary are shown in the Figure 11. Complete coating of silica particles is not produced. There is only the presence of different particle sizes, less than 1 μm, on the surface. In the case of the experiment with the nozzle, results are shown in the Figure 12. There is no complete coating of the surface, only small particles of different sizes, less than 1 μm. In both cases, only small drops reached the surface of the particles without a complete coating of the particles.

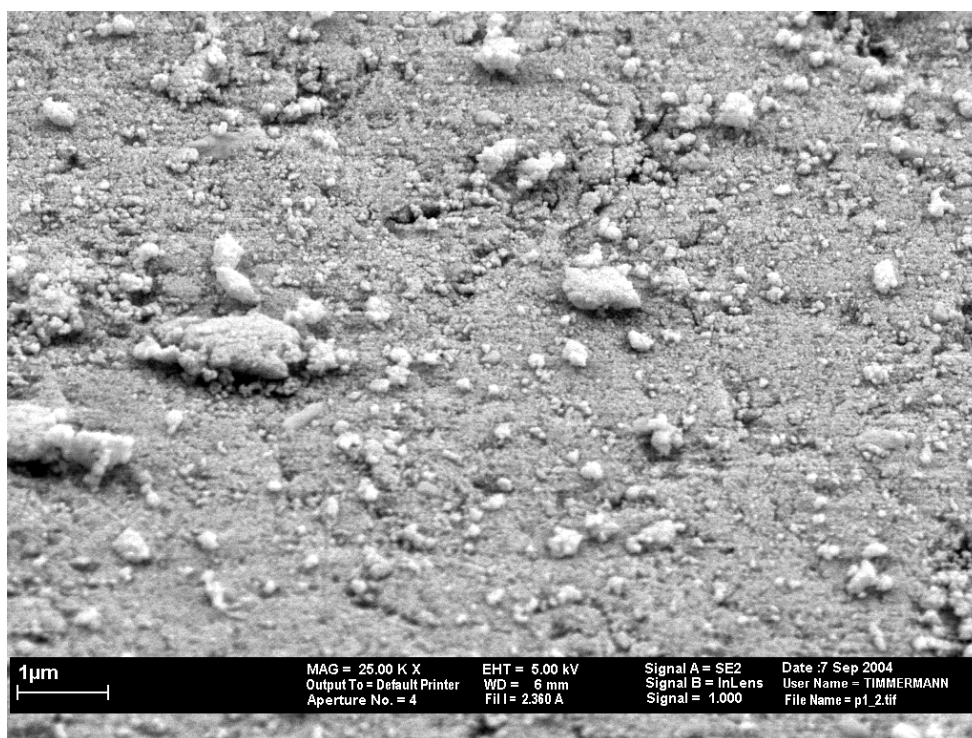


Figure 11. Capillary spraying. $P_F = 9.2$ MPa; $T_F = 314$ K; $C_{BSA} = 100$ mg/cm³;
 $T_{nozzle} = 314$ K; $P_{nozzle} = 10.4$ MPa; $q = 70$ μl/min.

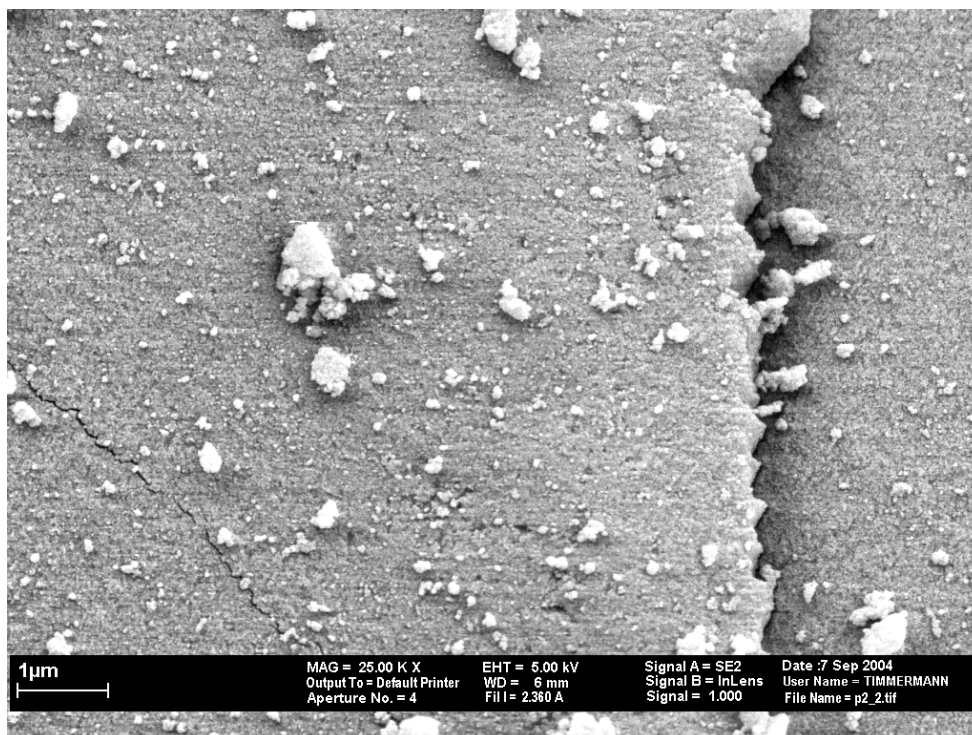


Figure 12. Nozzle spraying. $P_F = 8.3$ MPa, $T_F = 313$ K; $C_{BSA} = 50$ mg/cm³; $T_{nozzle} = 301$ K; $P_{nozzle} = 17.7$ MPa; $q = 100$ μl/min solution.

4. Conclusions.

Protein processing with SC-CO₂ requires controlling of precipitation problems when CO₂ pressure increases. BSA was used as model protein to study the effect of temperature, protein concentration, ionic strength, sugar concentration, and pressure-temperature cycles.

An adequate operating range without protein precipitation was successfully identified with temperature being below 318 K. Protein concentration should be limited to low values, less than 50 mg/cm³ to avoid precipitation.

This work shows the possibility of carrying out the coating of particles with proteins in a fluidized bed. The process was performed through recycling of CO₂ to decrease its water content in a low pressure condenser (4 – 5 MPa).

Two geometries were attempted for the spraying system. First, a capillary with a two phases flow, which did not give satisfactory results and a capillary with a nozzle at the end. In both cases the protein partially covers the surface of the silica particles.

5. Acknowledgements.

A. Martinez gratefully acknowledges the support of the Spanish Ministry of Education through a FPU Scholarship.

6. Symbols used.

AAD	[%]	average absolute deviation
Ar	[-]	Archimedes number $(d_p^3 g \rho_g(\rho_p - \rho_g)/\mu_g^2)$
CV	[-]	variation coefficient $100 (d_{p50} / \sigma)$
C	[mg/cm ³]	concentration
d_p	[m]	particle diameter
I	[mol/l]	ionic strength
Re	[-]	Reynolds number $(d_p U_{mf} \rho_g / \mu_g)$
U_{mf}	[m/s]	minimum fluidization velocity
μ_g	[Pa.s]	fluid viscosity
ρ_g	[kg/m ³]	fluid density
ρ_p	[kg/m ³]	particle density

7. References.

- [1] H. Hüsing, U. Schubert. Aerogels. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Weinheim: Wiley, 2002.
- [2] H. Namatsu, K. Yamazaki, K. Kurihara. Supercritical Drying for Nanostructure Fabrication without Pattern Collapse. Microelectronics Engineering. 1999; 46:129-136.
- [3] M.C. Lai, E.M. Topp. Solid-state chemical stability of proteins and peptides. Journal of Pharmaceutical Science 1999; 88: 489-500.
- [4] K. Imamura, T. Ogawa, T. Sakiyama, K. Nakanishi. Effects of Sugar on the Stabilization of Protein in the Dried State. Journal of Pharmaceutical Sciences 2003; 92(2): 266-274.
- [5] K. Masters . Spray drying handbook. Essex: Longman Scientific and Technical, 1991.
- [6] G. Oetjen, P. Haseley. Freeze-drying. Weinheim: Wiley-VCH, 2004.
- [7] B. Guignon, A. Duquenoy , E. D. Dumoulin. Fluid bed encapsulation of particles: principles and practice. Drying Technology, 2002; 20 (2): 419-447.
- [8] E. Teunou and D. Poncelet. Batch and continuous fluid bed coating- review and state of the art. Journal of Food Engineering 2002; 53: 325- 340.
- [9] K. Dewettinck and A. Huyghebaert . Fluidized bed coating in food technology. Trends in Food Science & Technology 1999; 10: 163-168.
- [10] Ting-Jie-Wang, A. Tsutsumi, H. Hasegawa and T. Mineo . Mechanism of particle coating granulation with RESS process in a fluidized bed. Powder Technology 2001; 118: 229-235.

- [11] R. Schreiber, C. Vogt., J. Werther and G. Brunner. Fluidized bed coating at supercritical fluid conditions. *Journal of Supercritical Fluids* 2002; 24: 137-151.
- [12] R. Schreiber, B. Reinke, C. Vogt, J. Werther, G. Brunner. High-pressure fluidized coating utilizing supercritical carbon dioxide. *Powder Technology* 2003; 138: 31-38.
- [13] R. Wiebe. The binary system carbon dioxide-water under pressure. *Chemical Reviews* 1941; 29: 475 – 481.
- [14] M.B. King, A. Mubarak, J.D. Kim , T. R. Bott. The mutual solubilities of water with supercritical and liquid carbon dioxide. *The Journal of Supercritical Fluids* 1992; 5: 296-302.
- [15] Jong Sung Lim, Youn Yong Lee. Phase Equilibria for Carbon-dioxide-Ethanol-Water System at Elevated Pressures. *The Journal of Supercritical Fluids* 1994; 7: 219-230.
- [16] M.A. Winters, B.L. Knuston, P.G. Debenedetti, H.G. Sparks, T.M. Przybycien, C. L. Stevenson, S. J. Prestrelski. Precipitation of Proteins in Supercritical Carbon Dioxide. *Journal of Pharmaceutical Sciences* 1996; 85(6): 586-594.
- [17] S. Moshashae, M. Bisrat, R. T. Forbes, H. Nyqvist, P. York. Supercritical fluid processing of proteins.I: Lysozyme precipitation from organic solution. *European Journal of Pharmaceutical Sciences* 2000; 11: 239-245.
- [18] W.K. Snavely, B. Subramanian, R. A. Rajewski, M. R. Defelippis. Micronization of Insulin from Halogenated Alcohol Solution Using Supercritical Carbon Dioxide as an Antisolvent. *Journal of Pharmaceutical Sciences* 2002; 91(9): 2026-2039.

- [19] P. Chattopadhyay, Gupta R.B. Protein Nanoparticles Formation by Supercritical Antisolvent with Enhanced Mass Transfer. *AIChE Journal* 2002; 48(2): 235-244.
- [20] G. Muhrer, M. Mazzotti. Precipitation of Lysozyme Nanoparticles from Dimethyl Sulfoxide Using Carbon Dioxide as Antisolvent. *Biotechnology Progress*, 2003; 19: 549-556.
- [21] J.F. Chin, S.L. Wheeler, A.M. Kibanov. On protein solubility in Organic Solvents. *Biotechnology and Bioengineering* 1994; 44: 140-145.
- [22] T. Arakawa, Y. Kita, J.F. Carpenter. Protein-Solvent Interaction in Pharmaceutical Formulations. *Pharmaceutical Research* 1991; 8(3): 285-291.
- [23] R. Thiering, F. Deghani, A. Dillow, N.R. Foster. Solvent effect on the controlled dense gas precipitation of model proteins. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 2000; 75: 42-53.
- [24] M. Jackson, H.H. Mantsch. Beware of proteins in DMSO. *Biochim. Biophys. Acta* 1991; 1078: 231-235.
- [25] M. Jackson, H.H. Mantsch. Halogenated alcohols as solvents for proteins: FTIR spectroscopic studies. *Biochim. Biophys. Acta* 1992; 1118: 139-143.
- [26] G. Houen. The solubility of proteins in organic solvents. *Acta Chem. Scand.* 1996; 50: 68-70.
- [27] S.P. Sellers, G.S. Clark, R.E. Sievers, J.F. Carpenter. Dry Powders of Stable Proteins Formulations From Aqueous Solutions Prepared Using Supercritical CO₂ – Assisted Aerosolization. *Journal of Pharmaceutical Sciences* 2001; 90(6): 785-797.
- [28] M.R. Ladish. *Bioseparations Engineering: Principles, Practice and Economics*. Wiley-Interscience, 2001.

- [29] M. B. Meyssami, M.O. Balban, A. A. Teixeira. Prediction of pH in Model Systems Pressurized with Carbon Dioxide. *Biotechnology Progress* 1992; 8: 149-154.
- [30] K.L. Toews, R.M. Shroll, C. M. Wai. pH-Defining Equilibrium between Water and Supercritical CO₂. Influence on SFE of Organics and Metal Chelates. *Analytical Chemistry* 1995; 67(22).
- [31] K.J. Ziegler, J.P. Hanrahan, J.D. Glennon, J.D. Holmes. Producing 'pH switches' in biphasic water-CO₂ system. *Journal of Supercritical Fluids* 2003; 27: 109-117.
- [32] R. Thiering , G. Hofland, N. Foster, G. Witkamp, L. van der Wielen. Fractionation of Soybean Proteins with pressurized carbon dioxide as a Volatile Electrolyte. *Biotechnology and Bioengineering* 2001; 73(1): 1-11.
- [33] G.W. Holland, M. van Es, L.A.M van der Wielen, G. Witkamp. Isoelectric Precipitation of Casein Using High-Pressure CO₂. *Ind.Eng.Chem.Res.* 1999: 38: 4919-4927.
- [34] M.A Winters, D.Z. Frankel, P.G. Debenedetti, J. Carey, M. Devaney, T.M. Przybycien. Protein purification with Vapor-Phase Carbon Dioxide. *Biotechnology and Bioengineering* 1999; 62(3): 247-258.
- [35] D.P. Nesta, J.S. Elliot., J.P. Warr. Supercritical Fluid Precipitation of Recombinant Human Immunoglobulin from aqueous solutions. *Biotechnology and Bioengineering* 2000; 67 (4): 457-464.
- [36] Ying-Chou Shih, J.M. Prausnitz, H.W. Blanch. Some Characteristics of protein precipitation by salts. *Biotechnology and Bioengineering* 1992; 40(10): 1154-1164.

- [37] Kuen-Shing Shiau, The-Liang Chen. Initial Protein Concentration Effects on Precipitation by Salt. *Biotechnology and Bioengineering* 1997; 53: 202-206.
- [38] R.A Curtis, J.M. Prausnitz, H.W. Blanch. Protein-protein and protein-salt interactions in aqueous protein solutions containing concentrated electrolytes. *Biotechnology and Bioengineering* 1998; 57(1): 11-21.
- [39] Yuh-Fun Maa, C.C. Hsu. Feasibility of Protein Spray Coating Using a Fluid-Bed Würster Processor. *Biotechnology and Bioengineering* 1997; 53(6): 560-566.
- [40] M.C. Flickinger, S.W. Drew. *Encyclopedia of bioprocess technology: fermentation, biocatalysis and bioseparation*. Vol 4. Protein aggregation, denaturation. 2134 - 2155. Vol 5. Thermal Unfolding. 2517 - 2527. New York: Wiley, 1999.
- [41] S.V. Kamat, E.J. Beckman, A. J. Russell . Enzyme Activity in Supercritical Fluids. *Critical Reviews in Biotechnology* 1995; 15 (1): 41-71.
- [42] V. Kasche, R. Schlothauer, G. Brunner. Enzyme denaturation in supercritical CO₂: stabilizing effect of S-S bonds during the depressurization step. *Biotechnology Letters* 1988; 10(8): 569-574.
- [43] A. Striolo, A. Favaro, N. Elvassore, A. Bertucco, V. Di Noto. Evidence of conformational changes for protein films exposed to high-pressure CO₂ by FT-IR spectroscopy. *Journal of Supercritical Fluids* 2003; 27: 283 – 295.
- [44] D. Kunii, O. Levenspiel. *Fluidization Engineering*. Boston: Butterworth-Heinemann, 1991.
- [45] D. Geldart. *Gas fluidization technology*. Chichester: Wiley, 1986.
- [46] A. Selby. *Carbon dioxide*. IUPAC. Commission on Thermodynamics. Oxford: Blackwell, 1976.

- [47] C. Vogt, R. Schreiber, J. Werther, G. Brunner. The expansion behavior of fluidized beds at supercritical fluid conditions. Proceedings World Congress on Particle Technology 4, Sidney, 2002.
- [48] R. Schreiber. Zur Thermodynamik des Beschichtung von Partikeln in einer Hochdruckwirbelschicht .Ph D. Thesis. TU Hamburg-Harburg, 2004.
- [49] P.G. Smith, A.W. Nienow. Particle growth mechanisms in fluidized bed granulation – I . Chemical Engineering Science 1983; 38: 1223-1231.
- [50] P.G. Smith, A.W. Nienow. A.W. Particle growth mechanisms in fluidized bed granulation – II: Comparison of experimental data with growth models. Chemical Engineering Science 1983; 38: 1233-1240.
- [51] B. Guignon, E. Regalado, A. Duquenoy, E. Dumoulin. Helping to choose operating parameters for a coating fluid bed process. Powder Technology 2003, 130: 193 – 198.
- [52] P. Welander, T.R. Vicent. Select the right spray nozzle. Chemical Engineering Progress 2001; 6: 75-79.
- [53] M. Lörcher, D. Mewes. Atomization of Liquids by Two Phases Liquid Flow through a plain orifice nozzle: Flow regimes inside the nozzle. Chemical Engineering Technology 2001; 24 (2): 167-172.

