

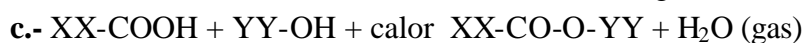
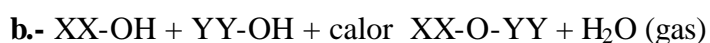
5.- SIMULACIÓ EXPERIMENTAL DE L'EVOLUCIÓ DEL QUEROGEN

Les transformacions que experimenten els carbons en el decurs del temps, requereixen de llargs períodes geològics no accessibles als experiments humans. Per això quan s'estudien aquestes transformacions en el laboratori es fa necessari planificar les experiències de forma que els temps requerits siguin raonablement curts. Això es pot aconseguir augmentant la temperatura per accelerar la velocitat de les reaccions implicades en el procés considerat. En la present tesi s'ha emprat l'anàlisi termogravimètrica (TG), en la qual s'estudia les pèrdues de pes de les mostres a mesura que es van escalfant a temperatures cada cop més elevades (concretament entre 25°C i 900°C) i a diferents velocitats d'escalfament (5, 15 i 25°C/min). Les successives pèrdues de pes de les mostres a diferents temperatures són atribuïbles a l'eliminació dels diferents components: humitat, productes volàtils, descomposició de productes.

Aquestes pèrdues de pes queden enregistrades en les corbes termogravimètriques o termogrames.

Inicialment el mecanisme de descomposició (atmosfera de nitrogen) es pot explicar com una evaporació de l'aigua superficial o associada a la matriu interna del carbó però a mesura que la temperatura augmenta la matèria volàtil es va desprenent del sòlid. Malgrat la possibilitat d'obtenir un model matemàtic que s'aproximi a la corba TG, els paràmetres cinètics no tenen un significat físic i/o químic. Per tant els valors obtinguts són presos com a aparents.

Els diversos components volàtils que es poden expel·lir de la matriu del carbó per tractament tèrmic són vapor d'aigua, H₂, CH₄, età, metà, etilè.... (Fuller *et al*, 1995). El vapor d'aigua es pot formar com a conseqüència de la degradació de grups funcionals del carbó, responent a les següents reaccions:



on XX- YY- són diferents grups que depenen del tipus de carbó.

Les proporcions dels diferents gasos que es produeixen poden variar amb el contingut de carboni (He Huang *et al*, 1995): CH₄, H₂, età i etilè augmenten amb el contingut de carboni i CO i CO₂ disminueixen a l'augmentar el carboni.

En els carbons de Utah i Colorado (He Huang *et al*, 1995) on el tractament s'ha efectuat per piròlisi, els gasos CO i CO₂ s'han després a més baixes temperatures que el metà, produït per la descomposició de grups alifàtics o per metanització del carbó.

Els components volàtils sofrats que es desprenen a conseqüència de la pirolització de carbons amb alt contingut en sofre són: (1) H₂S, COS i CS₂ provinents de compostos amb baix pes molecular; (2) compostos heterocíclics que contenen sofre com tiofens, benzotiofens, dibenzotiofens, substituïts i no substituïts (Torres-Ordóñez *et al*, 1990). Els productes amb baix pes molecular provenen de la descomposició d'enllaços de sofre localitzats en les cadenes laterals d'anells aromàtics. Els compostos heterocíclics de sofre s'originen dels enllaços C-C que ataquen les estructures heterocícliques de sofre presents en el carbó.

Tot i que s'ha intentat reproduir al laboratori unes condicions determinades de pressió, temperatura, atmosfera, aquests materials poden haver estat sotmesos a d'altres factors que no es poden simular al laboratori, i que poden influir també en la generació d'hidrocarburs. Així doncs, les condicions suposades òptimes per la generació d'hidrocarburs en aquest treball no són les úniques.

El sofre té un paper molt important en les diverses transformacions de la matèria orgànica des dels primers estats de diagènesi als estats més avançats de la catagènesi. Aquesta activitat del sofre és facilitada per la seva capacitat per existir en diferents estats i formar estats intermedis. En els primers estadis es formen les estructures menys estables com els di-polisulfurs i a mesura que el procés tèrmic va transcórrer (catagènesi) les funcions de sofre s'estabilitzen en estructures polimèriques (per exemple els tiofens) eliminant H₂S/S₈. Mentre que la incorporació del sofre en els primers estadis està iònicament controlada, les transformacions catagèniques estan probablement controlades per mecanismes radicals (Aizenshtat *et al*, 1995). El principal problema és discernir quines estructures polimèriques lligades al sofre es descomposen abans. A la **taula 3** es presenten diferents energies de dissociació d'enllaç per diversos enllaços de sofre; els valors tenen un marge elevat degut a la forta influència del medi envoltant i dels substituents (-R). Com es pot veure els polisulfurs orgànics són tèrmicament menys estables que els correspondents sulfurs (Voronkov i Deryagina, 1990; Martín, 1993). La descomposició tèrmica dels polisulfurs orgànics té lloc per la dissociació homolítica d'enllaços S-S i/o C-S i per tant la química dels polisulfurs a temperatures elevades està probablement controlada per mecanismes de radicals-lliures. Hi ha una competència entre enllaços S-S i C-S controlada principalment per radicals alquil o tiil (R[•] i RS[•]) que es formen després del trencament dels enllaços (Krein i Aizenshtat, 1993). També, els radicals tiil es poden reestructurar per formar heterocicles estables (tiofens) (Krein i Aizenshtat, 1993). No obstant, la principal reacció per descomposició tèrmica de polisulfurs simples és l'eliminació de sulfur d'hidrogen i sofre elemental per a formar alquens.

Taula 3.- Energies de dissociació d'enllaç (BDE) de diferents enllaços de sofre (Aizenshtat *et al*, 1995).

Tipus Molecular	Tipus d'enllaç	BDE (Kcal/mol)
SO ₄ ²⁻	S-O	>120
[O ₃ S-SO ₃] ²⁻	S-S	38-54
SO ₃ ²⁻	S-O	35-45
R-CH ₂ -SH	C-S	65-70 ±10
R-CH ₂ -S-CH ₂ -R'	C-S	70-80±5
R-S-S-R'	S-S	64±10
Ph-S-S-Ph'	S-S	53±5
R-S-S-R'	C-S	57±5
R-S-S-S-R'	S-S	54±10
R-S _x -R' (x>3)	S-S	36±5

En les mostres estudiades, en general s'observa una **primera etapa** entre 25°C i 200°C en la que les pèrdues de pes s'atribueixen a l'eliminació d'humitat i altres productes volàtils. Aquesta evolució experimental fins a 200°C correspon al final de la fase de diagènesi en conques sedimentàries.

En una **segona etapa**, a partir dels 200°C i fins els 400°C aproximadament, es produeix una pèrdua de pes associada majoritàriament al sofre elemental, di-polisulfurs i sulfats. Els sulfats descomposats en aquest estadi són el resultat de les reaccions de meteorització del carbó degut a l'oxidació de la pirita (Stock i Wolny, 1990). Els minerals de sulfat de ferro producte de les reaccions d'alteració poden ser: esmolnoquita (FeSO₄·H₂O), rosenita (FeSO₄·4H₂O), melanterita (FeSO₄)₃·14H₂O, jarosita ([Na,K)(Fe₃(SO₄)₂(OH)₆]. Principalment la jarosita té una limitada solubilitat, per tant pot induir errors en la determinació de sulfats per ASTM. Aquests sulfats generen principalment SO₂ on l'evolució d'aquest gas és màxima a 300°C i comença a decreixer a partir dels 400°C (Bonet *et al*, 1995). Excepte el sulfat de ferro, la resta de sulfats, principalment el sulfat de calci romanen en la fracció no volàtil (desvolatilitzat) en les condicions experimentals estudiades.

Una de les conseqüències de la incorporació del sofre en els primers estadis de la diagènesi és la formació de polisulfurs lligats a polímers (Aizenshtat *et al*, 1995). La formació d'aquestes estructures implica que la catenació del sofre (S-S_x-S) té una influència més gran en el destí del sofre i el carboni.

En concret, la catenació del sofre afecta a les propietats de les molècules produint els següents canvis:

- ?? Augmenta la nucleofilitat del sofre (Vairavamurthy i Mopper, 1989)
- ?? Solubilitzant i activant el sofre elemental (S_8) que no és reactiu per la matèria orgànica sota condicions sedimentàries.
- ?? Disminuint l'estabilitat tèrmica del sofre contingut en la matèria orgànica ja que els di-polisulfurs descomponen a temperatures més baixes que els corresponents sulfurs (Voronkov i Deryagina, 1990; Martín, 1993)
- ?? Permet la formació d'espècies intermèdies facilitant les reaccions redox (Williamson i Rimstidt, 1992); un exemple de compost amb un estat d'oxidació intermedi és el tiosulfat (Vairavamurthy *et al*, 1993).

La *tercera etapa*, dels 400 a 500°C, s'atribueix la pèrdua de pes al sofre orgànic principalment en forma de sulfurs alifàtics i mercaptans. Aquesta etapa d'evolució pot estar relacionada amb la catagènesi de conques sedimentàries, i els assajos del laboratori es poden considerar com raonablement representatius de la transformació del querogen durant aquesta etapa. En aquesta etapa es descomponen les estructures tèrmicament menys estables, principalment sulfurs alifàtics que donen lloc a estructures tèrmicament més estables alliberant H_2S (Bonet *et al*, 1995). L'àcid sulfhídric aleshores també s'allibera per la descomposició de la pirita en pirrotita (500-650°C).

La *quarta etapa* compresa entre 500°C i 650°C, està associada a la descomposició de la pirita en pirrotita (Bonet *et al*, 1995).

El sofre piriític que sovint apareix en percentatges significants en els carbons per descomposició tèrmica dóna lloc a productes volàtils semblants als produïts per la descomposició del sofre orgànic: H_2S , CO_2 i CS_2 (Krouse i Yonge, 1990)

La pirita sembla jugar un paper important en la formació del sofre orgànic ja que en les proximitats de la pirita pot formar-se sofre orgànic (sofre elemental) que disminueix amb la distància als nuclis de pirita (Ge i Wert, 1990). No obstant, altres autors estudien carbons amb diferents percentatges de pirita i en base a l'obtenció de distribucions semblants de productes volàtils sofrats afirmen que la pirita no influeix en la formació del sofre orgànic en carbons (Torres-Ordóñez *et al*, 1990).

L'última etapa, a partir dels 650°C la pèrdua de pes és deguda a la descomposició dels carbonats, majoritàriament el carbonat de calci, present en quantitats significatives en les pissarres de Ribesalbes-7 (**fig.8**) i Ribesalbes-3 (**fig.9**). Els processos que puguin tenir lloc a temperatures superiors a 800°C no formen part d'aquest treball. Algunes d'aquestes etapes es mostren diferenciades en les mostres estudiades.

Les estructures més estables de sofre com els tiofens o sulfòxids romanen en la fracció no volàtil (desvolatilitzat) en les condicions estudiades ja que aquests compostos es descomposen a partir de 900 °C (Davidson, 1994).

Les corbes termogravimètriques de Mequinensa (**fig.7**) i Cañizara (**fig.8**) mostren una pèrdua continuada de pes que comprèn l'interval 25-500°C: **(1)** < 400 °C està associada a la descomposició principalment d'humitat inherent a la matriu del carbó, di/polisulfurs i sofre elemental **(2)** 400-500°C: la pèrdua és més sobtada i està atribuïda a la descomposició de sulfurs alifàtics. Aquestes estructures tèrmicament menys estables amb l'increment de la temperatura (o carbonització) es converteixen en estructures heterocíclics més estables, principalment en forma de compostos tiofènics. Estudis de piròlisi a 750-960 °C realitzats en un carbó de Mequinensa de similars característiques i composició a l'estudiat en aquesta present tesi va donar lloc a H₂S, COS i CS₂ (Torres-Ordóñez *et al*, 1990). El principal producte gasos detectat en totes les temperatures va ser H₂S, i amb menys quantitat CS₂ detectat a T > 840°C. El CS₂ es va formar a partir del H₂S per diverses reaccions: H₂S pot reaccionar amb el carboni del carbó i /o el metà produït a conseqüència del procés de piròlisi formant CS₂. També van ser detectades petites quantitats de COS i SO₂ (Torres-Ordóñez *et al*, 1990).

Les estructures més estables com els compostos tiofènics o sulfòxids resten en el desvolatilitzat ja que es descomposen a temperatures superiors a 900 °C, que no són objecte d'aquest estudi.

La corba TG del carbó de Calaf mostra dues etapes de pèrdua màxima de pes (**fig.9**):

?? S'observa una primera pèrdua de pes entre els 200°C-400°C associada una part al sofre elemental/di-polisulfurs i a la descomposició de sulfats generats per un llarg període d'emmagatzament d'aquest carbó.

?? Una segona pèrdua de pes està compresa entre 500-600°C relacionada amb la descomposició de la pirita.

En el carbó de Calaf no s'han detectat sulfurs alifàtics per descomposició tèrmica fet que es consistent amb els resultats obtinguts per la tècnica XANES.

POWER POINT SIMULACIÓ EXPERIMENTAL FIG.7,8,9.

Les corbes TG corresponents a les pissarres bituminoses de Ribesalbes ofereixen també apreciables diferències respecte els carbons.

En les corbes termogravimètriques de les pissarres de Ribesalbes 7 (**fig.10**) i Ribesalbes-3 (**fig.11**) s'observen tres etapes diferenciades:

?? Una primera etapa compresa entre 200°C-300°C una part associada a la pèrdua de sofre elemental/ di-polisulfurs i a la descomposició dels sulfats per oxidació de la pirita.

?? Una segona etapa, entre 400°C i 550°C associada una part a la descomposició de sulfurs alifàtics pel que fa a les funcions sofrades i per l'altra part a hidrocarburs alifàtics, els quals són majoritarus per la descomposició del querogen.

?? Una tercera etapa, a partir de 550°C on la pèrdua de pes és majoritària està relacionada amb la descomposició dels carbonats, majoritàriament el carbonat de calci. En estudis termogravimètrics anteriors ja es va demostrar la validesa de les anàlisis termogravimètriques per determinar el percentatge en carbonats a partir de les corbes TG (Olivella, 1995).

Així doncs la generació d'hidrocarburs podria tenir lloc en dues etapes: en la primera etapa es generen hidrocarburs lleugers i pesats. Els lleugers es desprenen de la matriu del carbó mentre que els pesats queden retinguts en posicions actives de la matèria mineral. En una segona fase els hidrocarburs pesats poden ser craquejats amb la subsegüent pèrdua d'hidrocarburs lleugers i formació de residu carbonós (Borrego *et al*, 1995).

Fig.6.- Corbes TG i DTG pel carbó de Cañizara a 5°C/min.
 FIGURES POER POINT RIB-3 I RIB-7

[Fig.5.- Corbes TG i DTG pel carbó de Mequinensa a 5°C/min.](#)

Fig.7.- Corbes TG i DTG pel carbó de Calaf a 5°C/min.

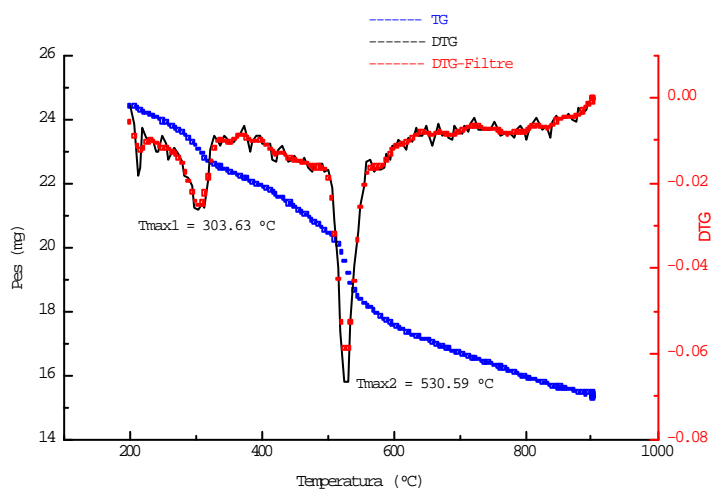


Fig.8.- Corbes TG i DTG per Ribesalbes-7 a 5°C/min.

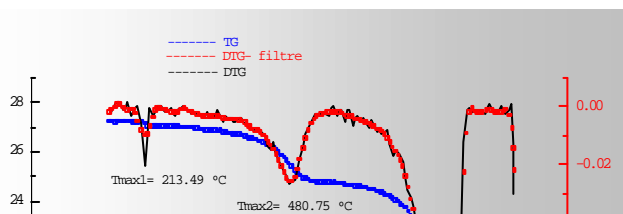
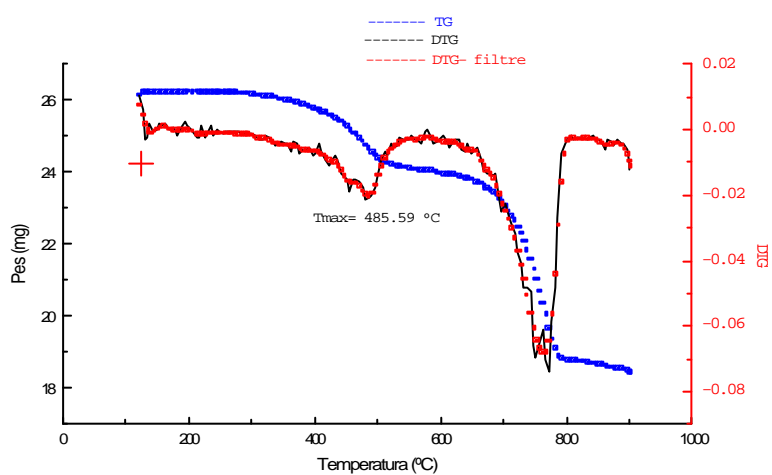


Fig.9.- Corbes TG i DTG per Ribesalbes-3 a 5°C/min.

BIBLIOGRAFIA JA COPIADA ABIBLIOCINETICA

- ?? Vairavamurthy A., Mopper K. (1989): In Biogenic sulfur in the environment. E.S. Saltzman I W.C. Cooper , Eds.; Am. Chem. Soc., Washington D.C. Vol.393, 231-242
- ?? Krein E.B., Aizenshtat Z. (1993): Org. Chem. 58, 6103-6108.
- ?? Williamson M.A., Rimstidt J.D. (1992): Geochim. Cosmochim. Acta 56, 3867-3880.
- ?? Voronkov M.G., Deryagina E.N. (1990): In Chemistry of Organosulfur Compounds-General Problems; L.I. Belen'kii, Ed.; Ellis Horwood: Chichester pp.48.

- ?? Martin G. (1993). In Supplement S: The chemistry of the sulphur-containing functional groups; S. Patai and Z. Rappoport, Eds; John Wiley & Sons: Chichester, 395-437.
- ?? Vairavamurthy A., Manowitz B. Luther G.W. III, Jeon Y.J. (1993): Geochim. Cosmochim. Acta 57, 1619-1623.