

Evolución térmica artificial del Azabache Asturiano. Estudio preliminar de la variación de sus propiedades Físico-Químicas

Artificial thermal evolution of the Asturian Jet. Preliminary study of the variation of its Physico-Chemical properties

R. Zorroza, M.J. Iglesias, A. Jiménez y I. Suárez-Ruiz

INCAR (CSIC), Ap.Co. 73, 33080-Oviedo

ABSTRACT

In this work the variation of the physico-chemical properties of the Asturian Jurassic Jet during its artificial thermal evolution are studied by means of the open pyrolysis system. Petrographic and geochemical results show that this material which is highly hydrogenated in origin, develops a specific path of evolution inside the catagenetic stage but it maintains its high hydrocarbon potential and its characteristics as a good fuel throughout the entire evolution process.

Key words. *Asturian jet, Hydrocarbons, Vitrinite, Thermal evolution, Gas, Open pyrolysis.*

*Geogaceta, 20 (3) (1996), 681-683
ISSN:0213683X*

Introducción

El azabache es un carbón especialmente hidrogenado por contener en su estructura hidrocarburos (Suárez-Ruiz *et al.*, 1994b) que le proporcionan propiedades especiales y le preservan de los procesos de alteración. Comparativamente con otros carbones de composición y características petrográficas similares presenta una gran estabilidad (Jiménez, 1995). El objetivo del presente trabajo ha sido estudiar la variación de sus propiedades físico-químicas cuando se somete a evolución térmica artificial y determinar las implicaciones de esta evolución.

Experimental y Procedimientos Analíticos

La evolución térmica del azabache se desarrolló mediante el sistema de pirólisis en medio abierto a temperaturas de 250° C hasta 450° C siguiendo el procedimiento descrito por Suárez-Ruiz *et al.*, (1994c). Todos los efluentes fueron recogidos con el fin de efectuar un balance de los productos expulsados en cada estadio de temperatura. Los residuos sólidos obtenidos fueron caracterizados petrográficamente y geoquímicamente siguiendo la normativa establecida a tal efecto. La pirólisis Rock-Eval de estos mismos residuos y el análisis por Espectrometría de Infrarrojo

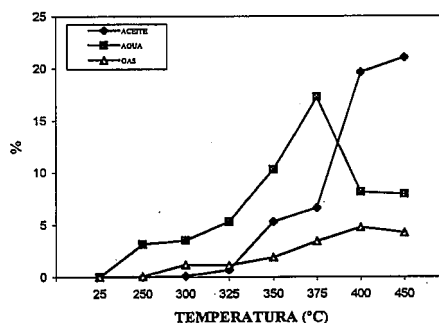


Fig. 1.- Balance de los productos obtenidos mediante pirólisis en medio abierto.

Fig. 1.- Mass balance for the open pyrolysis

con Transformada de Fourier se realizaron según los procedimientos descritos por Espitalié *et al.*, (1977) e Iglesias *et al.*, (1995) respectivamente.

Resultados

Durante la evolución térmica del azabache se generan efluentes líquidos y gaseosos y su variación con respecto a la temperatura de pirólisis se presenta en la Fig. 1. El balance de los productos obtenidos muestra que la generación de hidrocarburos líquidos se inicia a temperaturas inferiores a 300° C y alcanza su máximo hacia 450° C (rendimientos del 20%)

mientras que la producción de gas comienza a temperaturas más bajas (250° C). Esta producción es superior a la de aceite para el intervalo de 250° C-325° C y alcanza su máximo a 400° C. El agua es expulsada a lo largo de todo el proceso pero en cantidades especialmente importantes a 375° C.

La evolución de la reflectancia de los dos componentes del azabache, ulminita y flobafinita, se presenta en la Fig. 2. Hasta 350° C ambos macerales muestran ligeras variaciones en sus propiedades ópticas con respecto a la muestra inicial y solamente se observa un ligero incremento en la reflectancia especialmente en la ulminita, y el desarrollo de una porosidad escasa, irregularmente distribuida y de tamaño reducido (< 10 μ). A 375° C las diferencias entre la ulminita y flobafinita desaparecen totalmente, presentan una apariencia homogénea y una misma reflectancia. A esta temperatura se desarrolla una porosidad importante (poros con diámetro entre 40-220 μ) que es debida al proceso de desvolatilización en el que se expulsan cantidades significativas de gas (Fig. 1). A partir de este estadio la reflectancia aumenta rápidamente y los pirolizados adquieren una textura muy porosa.

La Fig. 3, muestra la evolución de las relaciones O/C y H/C con el incremento térmico y la Fig. 4, la de los parámetros de la

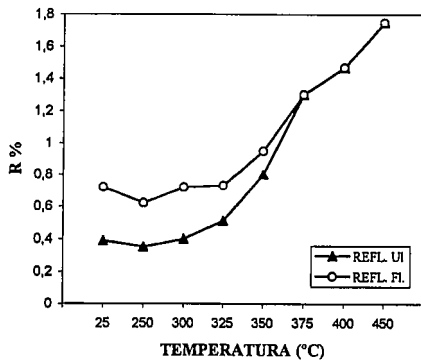


Fig. 2.- Variación de los valores de reflectancia de la ulminita y la flobafinita con el incremento de la temperatura de pirólisis.

Fig. 3.- Variation of ulminite and phlobaphinite reflectance with increasing pyrolysis temperatures.

pirólisis Rock-Eval. Mientras que la variación O/C es pequeña la disminución de la relación H/C es muy marcada y debida a la producción de hidrocarburos (Fig.1), especialmente a 400° C y 450° C. A esta pérdida de hidrógeno con la temperatura contribuye además la salida del agua (Fig.1). El parámetro de madurez orgánica $T_{máx}$ (Fig.4) aumenta de manera similar a la reflectancia (Fig.2) con el grado de evolución de los pirolizados aunque este aumento es especialmente pronunciado a partir de 375° C. Este hecho indica un mayor grado de estabilidad térmica para los pirolizados de 400° C y 450° C comparativamente con los valores que presentan las muestras naturales (Monthieux y Landais, 1988). En

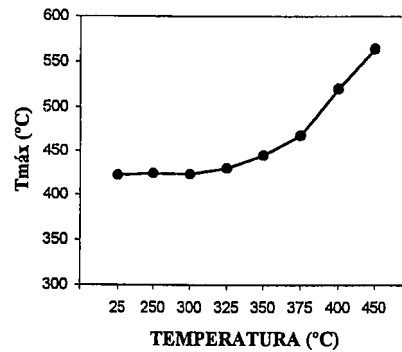
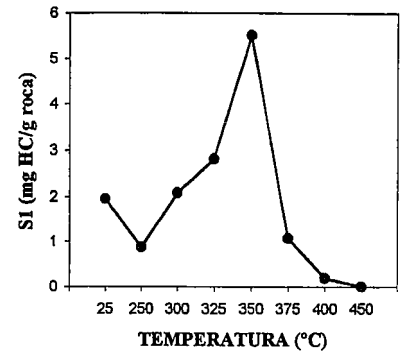
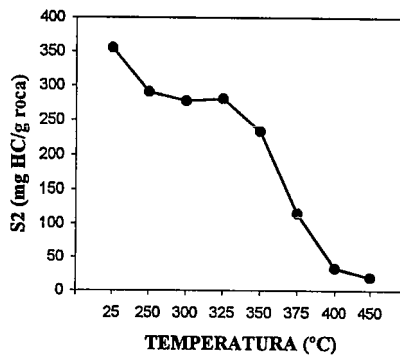


Fig. 4.- Variación de los parámetros Rock-Eval con la temperatura de pirólisis.

Fig. 4.- Variation of Rock-Eval parameters with pyrolysis temperatures.



relación con los parámetros de generación de hidrocarburos, S₁ muestra dos mínimos a 250° C y 375° C y un máximo a 350° C mientras que el potencial petrolígeno de los residuos (valor de S₂), disminuye fuertemente a partir de 350° C mostrando los valores más bajos a 400° C y 450° C. Los resultados de IRTF parecen indicar que los compuestos responsables de las inusuales características espectrales referentes a las estructuras aromáticas (banda a 1500 cm⁻¹) observadas en el espectro del azabache (Iglesias *et al.*, 1995) se eliminan casi en su totalidad en el aceite obtenido a 350° C.

Interpretación de Resultados

La variación de las propiedades del azabache durante su tratamiento térmico demuestra que este carbón sigue un camino de evolución específico y diferente del encontrado en series naturales o artificiales obtenidas a partir de carbones considerados como normales. Esto es debido a su naturaleza especialmente hidrogenada como consecuencia de la presencia de hidrocarburos en su porosidad (Suárez-Ruiz *et al.*, 1994b)

que influye a lo largo de todo tratamiento térmico. Considerando como probable grado de evolución inicial el proporcionado por la reflectancia de la flobafinita, este proceso de evolución se desarrolla dentro del estadio de catagénesis siendo posible reconocer dos fases claramente diferenciadas: la fase equivalente a la de generación de aceite y la de generación de gas.

Los resultados obtenidos permiten indicar que la primera de ellas abarcaría las transformaciones ocurridas hasta el intervalo de temperaturas 350-375° C. En ella se produce el craqueo térmico de la estructura de la vitrinita, fundamentalmente de la ulminita, y una relativamente importante expulsión de hidrocarburos derivados, fundamentalmente, de aquellos que impregnaban este componente (Fig.1). En esta fase el potencial petrolígeno (Fig.4) se mantiene alto sin que los parámetros indicadores de rango y las propiedades ópticas experimenten cambios importantes. La fase de generación de gas se desarrolla a partir del intervalo 350-375° C. Esta fase que conlleva un mayor aporte térmico origina una inversión en el tipo de hi-

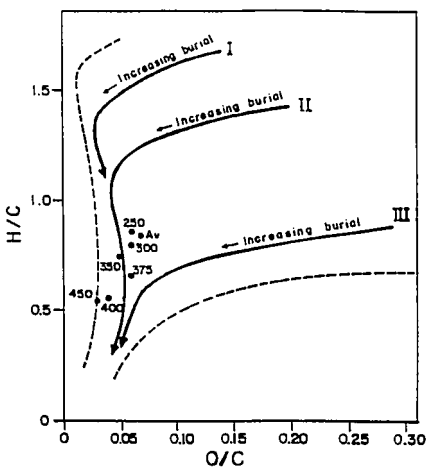


Fig. 3.- Posición del azabache Asturiano y de las muestras pirolizadas en el diagrama de Van Krevelen.

Fig. 3.- Localization of the Asturian jet and the matured series in Van Krevelen's atomic diagram.

drocarburos que se generan siendo muy importante la expulsión de gas por craqueo de los aceites (Figs. 1 y 4). Las propiedades ópticas son totalmente diferentes de las observadas en la fase anterior, identificándose un único componente orgánico (Fig. 2) que desarrolla una porosidad importante como consecuencia de la expulsión del gas. El tránsito entre ambas fases, que supone un cambio brusco en la evolución de las propiedades de este carbón, tiene lugar a valores de reflectancia y $T_{máx}$ (1.3% y $>465^{\circ}\text{C}$) coincidentes con los tradicionalmente descritos en la literatura para este proceso en series naturales.

Conclusiones

Los carbonos, que en fases diagenéticas tempranas han sido naturalmente impregnados por material altamente hidrogenado (tipo hidrocarburos), retienen fuertemente en su estructura estos componentes a lo largo de su evolución posterior. La varia-

ción de sus propiedades durante el proceso de evolución térmica artificial demuestra que son capaces de expulsar una fracción importante de dichos hidrocarburos en forma líquida. No obstante, aportes elevados de temperatura provocan una inversión, de manera que estos hidrocarburos son sustituidos por la generación masiva de gas. Este tipo de materiales se mantienen, por tanto, como buenos combustibles con alto poder calorífico durante todo el proceso de evolución catagenético y son rocas con un potencial generador de hidrocarburos importante.

Agradecimientos

Este trabajo ha sido desarrollado dentro del proyecto CECA, contrato No 7220-EC-757

Referencias

Espitalié J., Laporte J. L., Madec M., Marquis F., Leplat P. y Paulet J. (1977).

Rev. Inst. Fr. Pétr. 32, 23-43

Iglesias M.J., Jiménez A., Laggoun-Defarge F. y Suárez Ruiz (1995). *Energy and Fuels*, 9, 458-466

Jiménez A. (1995) «Estudio del grupo Vitri-nita en carbonos de distinto rango. Determinación de sus propiedades y relaciones con su génesis». *Tesis doctoral. Universidad de Salamanca* 254 pp.

Monthieux M., Landais P. (1988). *Energy and fuels*, 2, 794-801

Suárez Ruiz I., Iglesias M.J., Jiménez A., Laggoun-Defarge F. y Prado J.G. (1994b). *En Vitrinite Reflectance as a Maturity Parameter (Mukhopadhyay P.K. y Dow W.G. Eds). ACS Symposium Series 570, cap 6, 76-92*

Suárez Ruiz I., Martínez L., Bertrand Ph., Prado J.G. y Disnar J.R. (1994c). *Int. J. Coal Geol.*, 25, 47-64