



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**SIMULACIÓN Y OPTIMIZACIÓN DE UN PROCESO INDUSTRIAL DE OBTENCIÓN DE
SHALE OIL Y SHALE GAS MEDIANTE RETORTING**

TESIS

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERO QUÍMICO**

PRESENTA

César Alejandro Rodríguez Fernández



CIUDAD UNIVERSITARIA, CD. MX. 2018



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: **Profesor: Celestino Montiel Maldonado**

VOCAL: **Profesor: José Fernando Barragán Arroche**

SECRETARIO: **Profesor: Martín Rivera Toledo**

1er. SUPLENTE: **Profesor: José Manuel García Anaya**

2° SUPLENTE: **Profesor: Ileana Rodríguez Castañeda**

**SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA: LABORATORIO DE SIMULACIÓN Y
OPTIMIZACIÓN**

ASESOR DEL TEMA: CELESTINO MONTIEL MALDONADO

SUPERVISOR TÉCNICO (Si lo hay): ILEANA RODRÍGUEZ CASTAÑEDA

SUSTENTANTE (S): CÉSAR ALEJANDRO RODRÍGUEZ FERNÁNDEZ

RESUMEN

Esta tesis se enfoca al modelado de un proceso químico completo usando un simulador de procesos que funciona en estado estacionario. El objetivo es diseñar un proceso de retorting de oil shale con el fin de obtener combustibles líquidos, como una fuente de producción, el beneficio de usar el Simulador de procesos Aspen Plus (versión 8.8) es el poder determinar las condiciones de operación realizando diferentes escenarios de simulación, ya que es muy difícil reproducir el proceso a escala laboratorio.

Con la creciente demanda de productos derivados del petróleo y en especial de combustibles fósiles, existe un interés por el desarrollo y estudio de fuentes y procesos alternativos de obtención. La comercialización de dichos proceso depende de su estudio y optimización. Aspen Plus se considera una herramienta de modelado y simulación efectiva, capaz de predecir el comportamiento de un proceso.

En esta tesis se presenta el modelo de conversión de oil shale a petróleo, con varias zonas definidas del proceso, lo cual facilita la adaptación de éste modelo a otras condiciones de operación y composiciones de materia prima.

INDICE GENERAL

| | |
|---|-----------|
| 1. INTRODUCCION | 1 |
| 1.1. CONTEXTO | 1 |
| 1.2. PROCESO DE RETORTING | 6 |
| 2. METODOLOGIA | 9 |
| 2.1. ESQUEMA DE SIMULACIÓN DEL PROCESO | 9 |
| 2.2. PRIMERA ZONA | 10 |
| 2.3. SEGUNDA ZONA | 19 |
| 2.4. TERCERA ZONA | 25 |
| 2.5. OPTIMIZACIÓN DE TEMPERATURA DE OPERACIÓN | 26 |
| 3. RESULTADOS Y DISCUSION | 32 |
| 4. CONCLUSIONES | 39 |
| A. Código en FORTRAN para la pirólisis de kerogeno | 42 |

LISTA DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| 1.1. COMPARACIÓN A NIVEL MUNDIAL DE RESERVAS DE PETRÓLEO. | 1 |
| 1.2. COMPARACIÓN ENTRE DIFERENTES PAÍSES DE PETRÓLEO CONVENCIO- NAL Y NO CONVENCIONAL. | 3 |
| 1.3. DISTINTAS MUESTRAS DE SHALE EXTRAÍDA DE DIFERENTES LUGARES. . | 5 |
| 1.4. MUESTRA DE SHALE PULVERIZADA. | 5 |
| 1.5. DIAGRAMA DE BLOQUES DEL PROCESO. | 8 |
| 2.1. ESQUEMA DE SIMULACIÓN. | 10 |
| 2.2. ESQUEMA DE LA PRIMERA ZONA DE SIMULACIÓN. | 11 |
| 2.3. ESPECIFICANDO LA ENTALPÍA ESPECÍFICA. | 13 |
| 2.4. ESPECIFICANDO a_i | 14 |
| 2.5. DEFINIENDO ATRIBUTOS DE LOS SÓLIDOS NO CONVENCIONALES. | 15 |
| 2.6. DEFINIENDO LA HUMEDAD EN LA ALIMENTACIÓN. | 16 |
| 2.7. DEFINIENDO ATRIBUTOS DE LOS SÓLIDOS NO CONVENCIONALES. | 16 |
| 2.8. DEFINIENDO ATRIBUTOS DE LOS SÓLIDOS NO CONVENCIONALES. | 17 |
| 2.9. ESQUEMA DE LA SEGUNDA ZONA DE LA SIMULACIÓN. | 19 |
| 2.10. ESPECIFICACIONES DEL PRIMER REACTOR. | 20 |
| 2.11. ESPECIFICACIONES A LA SALIDA DEL PRIMER REACTOR. | 20 |
| 2.12. DEFINIENDO LA REACCIÓN DEL PRIMER REACTOR. | 23 |
| 2.13. DEFINIENDO LAS REACCIONES DEL SEGUNDO REACTOR. | 24 |
| 2.14. DEFINICIÓN DEL TERCER REACTOR. | 24 |

| | |
|---|----|
| 2.15. TERCERA ZONA DEL PROCESO "SEPARACIÓN". | 25 |
| 2.16. ESPECIFICACIONES DE DISEÑO EN EL TERCER REACTOR. | 27 |
| 2.17. ESPECIFICACIÓN DEL NOMBRE DEL CAMBIO DE TEMPERATURAS. | 27 |
| 2.18. ESPECIFICACIÓN DE LA VARIACIÓN DEL DUTY DEL TERCER REACTOR. | 28 |
| 2.19. DEFINIENDO DELTA T EN FORTRAN. | 29 |
| 2.20. DEFINIENDO LA TEMPERATURA DE OPERACIÓN. | 29 |
| 2.21. DEFINIENDO EL VALOR DE LA TEMPERATURA DE OPERACIÓN. | 30 |
| 2.22. DEFINIENDO LA VARIACIÓN DE LA RECIRCULACIÓN DE SHALE GASTADA. | 31 |
| 3.1. PRODUCCIÓN DE SHALE GAS EN FUNCIÓN DE LA TEMPERATURA. | 32 |
| 3.2. PRODUCCIÓN DE SHALE OIL EN FUNCIÓN DE LA TEMPERATURA. | 33 |
| 3.3. EMISIONES DE CO_2 EN FUNCIÓN DE LA TEMPERATURA. | 34 |

LISTA DE TABLAS

| | |
|--|----|
| 2.1. Lista de componentes | 12 |
| 2.2. Composición de los sólidos no convencionales en la alimentación [1] | 18 |
| 2.3. Composición de alimentación [1] | 18 |
| 2.4. Factores estequiométricos por compuesto | 22 |
| 3.1. Resultados de la variación de la temperatura de operación(kilogramos) | 35 |
| 3.2. Resultados de la variación de la temperatura de operación (Toneladas) | 36 |
| 3.3. Tabla de componentes de interés a 900K | 37 |
| 3.4. Condiciones de operación del reactor de pirolisis | 38 |

CAPITULO 1

INTRODUCCION

1.1. Contexto

Las fuentes de petróleo convencional son típicamente aquellas fuentes en las que fluye libremente, cuando se accesa mediante excavación, debido a la presión que existe en las reservas, pero las fuentes no convencionales de obtención de hidrocarburos requieren pasar por distintos procesos, que varían de acuerdo al tipo de fuente de extracción, para mejorarlos a líquidos útiles como combustibles.

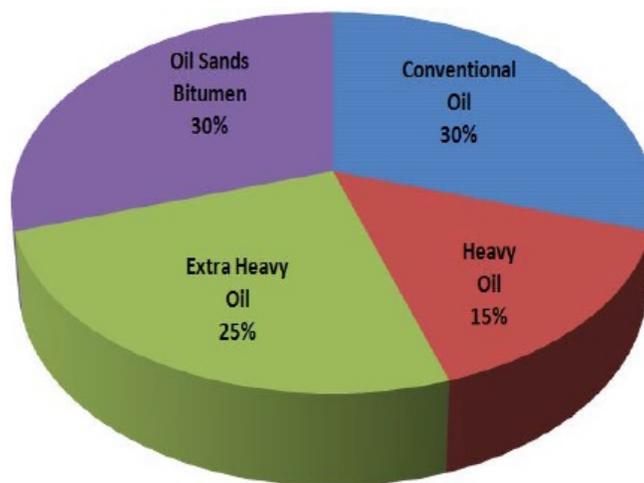


Figura 1.1: Comparación a nivel mundial de reservas de petróleo.

La figura 1.1 [2] muestra una comparación de reservas convencionales y no convencionales de petróleo a nivel mundial. Las fuentes no convencionales de petróleo son:

- Hidrocarburos pesados que pueden ser bombeados y refinados como petróleo convencional con la excepción que son más viscosos y tienen más contaminantes de sulfuros y metales pesados. Necesitando tratamientos especializados antes de ser puestos en uso.
- Arenas de alquitrán que pueden ser explotadas mediante minería en superficie o técnicas de recolección in situ. Es más caro que extraer petróleo convencional, pero un ejemplo de la efectividad de este método está en la mina de arenas de alquitrán de Athabasca en Canadá.
- Oil shale se le llama a la materia prima antes de ser procesada y al producto de éste se le conoce como shale oil y requiere de un procesamiento extensivo el cual consume grandes cantidades de agua para su extracción. Sin embargo, sus reservas exceden a las de petróleo convencional [3].

Aunque estos métodos requieren un mayor costo para la recuperación de petróleo refinado, aún así existe un gran interés por estudiarlos, ya que estas reservas superan en cantidad extraíble de petróleo a los métodos convencionales.

La figura 1.2 [4] muestra como la adición de depósitos de petróleo no convencional, como el oil shale de Estados Unidos, las minas de arenas de alquitrán y el petróleo extra pesado afectan el inventario mundial de petróleo.

Varios procesos ex situ han sido desarrollados y usados para producir petróleo crudo sintético de arenas de alquitrán y de shale incluyendo:

- Extracción con agua caliente

- Gas caliente externo
- Calentamiento indirecto
- Combustión interna

Recientemente, varios procesos in situ han sido explorados como posibilidades incluyendo:

- Proceso in situ de Shell (ICP)
- Proceso electrofac de ExxonMobil
- El metodo de aire supercalentado de Petro Probe
- IEP Celda de combustible geotérmico

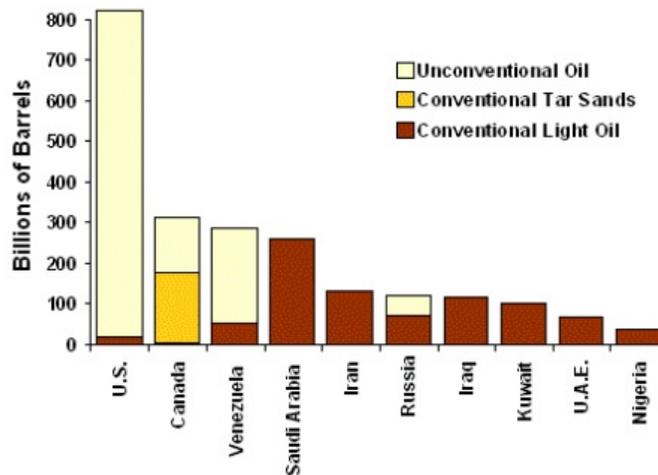


Figura 1.2: Comparación de distintos países y sus fuentes de petróleo.

El mayor reto para cualquier proceso in situ o ex situ está en transformar un proyecto piloto a una planta industrial. Este reto se encuentra en problemas ambientales incluyendo el uso y tratamiento de grandes cantidades de agua, emisiones de gases invernadero, y la obtención de un terreno. Aunque se han logrado grandes avances, los retos aún existen

incluyendo eficiencia energética, demanda de agua, generación de dióxido de carbono, recuperabilidad de los recursos, pero sobre todo las complicaciones mecánicas y operacionales que ocurren al usar un material como el oil shale.

Un problema relacionado al impacto ambiental es el desecho del oil shale usado (arenas). Generalmente, este material es una excelente base para crear pavimento. Sin embargo, existe el problema de contaminación por metales pesados, así que requeriría un tratamiento previo antes de ser usado con tal fin.

También existen complicaciones para comercializar los procesos, ya que requieren un modelo completo y exhaustivo en el que se pueda establecer un perfil de riesgo económico aceptable para poder crear un plan de negocios claro y detallado.

Oil shale

Oil shale es una roca sedimentaria la cual al ser sometida a altas temperaturas bajo un ambiente de oxígeno controlado, lo cual se conoce como pirolisis empieza a volatilizar un gas combustible llamado gas de síntesis el cual puede ser convertido a combustible líquido u otros compuestos al ser sometido a un proceso químico. El kerogeno, el cual es el compuesto de interés en el oil shale, es una mezcla de compuestos orgánicos insolubles en disolventes orgánicos comunes debido a su alto peso molecular de sus componentes, shale extraído de Utah, Wyoming y Colorado tienen una proporción de componentes de Carbono 215 : Hidrógeno 330 : Oxígeno 12 : Nitrógeno 5 : Azufre 1. tiene una gran proporción de hidrógeno-carbono, dándole el potencial de ser mejor a petróleo pesado o carbón como fuente de combustible [5].

El shale se rompe en piezas delgadas y afiladas, puede tener un gran rango de colores variados como rojizo, café, verde, gris o negro, dependiendo de donde se extraiga y la composición del shale en ese lugar.



Figura 1.3: Muestras de shale de diferentes orígenes, de izquierda a derecha: Shale de Utah, Shale de Estonia, Shale de Jordania.



Figura 1.4: Shale pulverizada.

En los procesos ex situ, el oil shale es pulverizado en partículas finas antes de ser procesadas como se muestra en la figura 1.4 [6].

En esta tesis se verá como el cambiar parámetros de un reactor de procesamiento de oil shale proveniente de Utah, calentado mediante la recirculación del shale gastado en el reactor afecta el rendimiento del reactor de retorting y producción de gases de efecto invernadero.

El oil shale gastado sobrante puede usarse como relleno granular o como sub base (Sustituto de tierra para relleno) en la industria del cemento [7]

1.2. Proceso de retorting

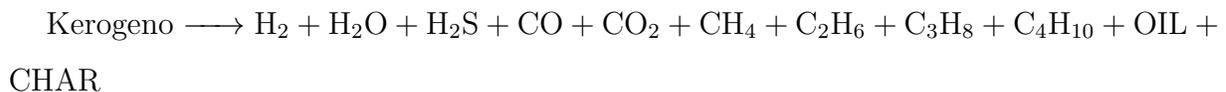
El proceso de retorting que se modelara en el simulador de procesos Aspen Plus es un proceso ex-situ, lo que quiere decir que el oil shale se extrae y se transporta a la planta donde sera procesado. Antes de ser introducido al proceso el shale se tritura a partículas de un tamaño de aproximadamente menor a dos milímetros, una vez realizado este proceso el shale se alimenta a la primera zona del proceso, la zona de secado y precalentamiento.

Primera zona: "Secado"

Cuando se tiene el oil shale triturado al tamaño deseado se le precalienta a una temperatura determinada, esta selección de temperatura es importante ya que esta zona del proceso tiene el fin de eliminar la máxima cantidad posible de agua, ya que interfiere negativamente en la reacción si el oil shale es introducido al reactor con humedad presente. El oil shale precalentado es entonces transportado a la segunda zona del proceso.

Segunda Zona: "Pirolisis-Combustión"

El oil shale de la zona anterior entra al reactor de retorting, en donde se lleva a cabo la pirolisis (Descomposición termoquímica de materia orgánica en ausencia de oxígeno) del kerogeno contenido en el oil shale:



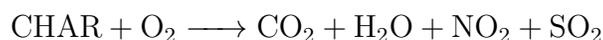
Donde OIL es el shale oil que se consideró como n-dodecano ($C_{12}H_{26}$) y CHAR es el kerogeno que no se convirtió a shale oil y se quemó a un sólido no deseado.

En este modelo se consideró un paso extra que requiere de un reactor mas, en donde se lleva a cabo la combustión de los orgánicos (kerogeno) sobrantes y la descomposición térmica de los minerales presentes en el oil shale en un reactor de combustión al cual se

le alimenta aire para introducir oxígeno y permitir la combustión, el calor necesario para llevarse a cabo lo genera la descomposición térmica de los minerales, lo cual sucede de manera espontánea debido a las temperaturas que alcanza el reactor anterior.

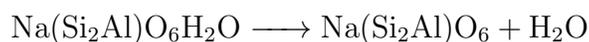
El propósito de este reactor extra es el de proporcionar energía al reactor de retorting mediante la recirculación de los sólidos a dicho reactor y los gases de combustión se aprovechan para el precalentamiento del oil shale que se alimenta al proceso. Las reacciones que se llevan a cabo en este reactor son:

- Combustión de compuestos orgánicos:



- Descomposición térmica de minerales

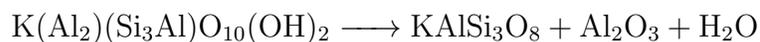
- Analcima:



- Siderita:



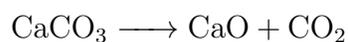
- Illita



- Dolomita



- Calcita



Tercera Zona: "Separación"

La última zona del proceso tiene como finalidad la separación del oil shale y shale gas a una presión de una atmósfera y se recircula el 25 por ciento del shale gas al primer reactor.

Diagrama de bloques del proceso

Con la finalidad de simplificar y ejemplificar mejor lo dicho anteriormente se presenta el siguiente diagrama de bloques:

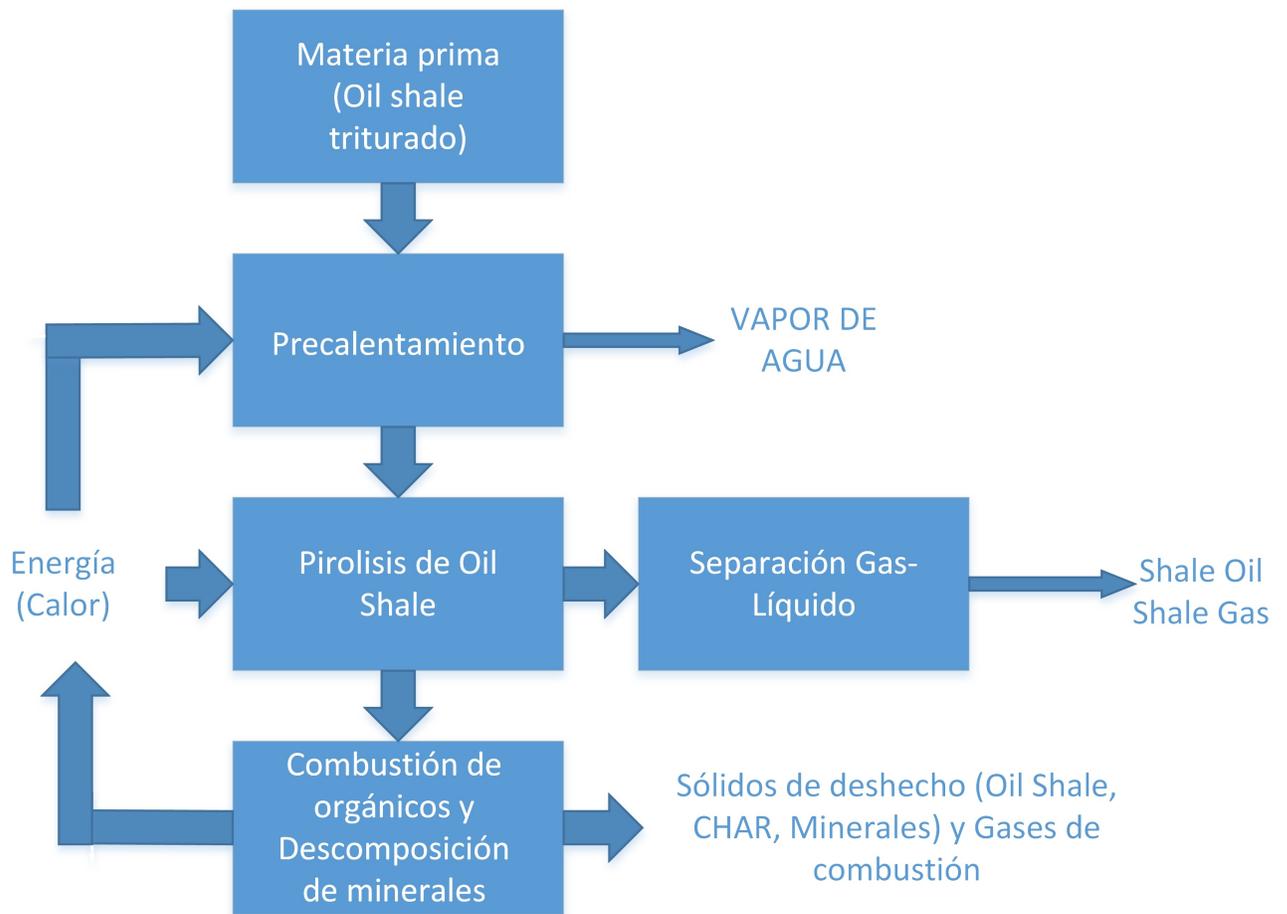


Figura 1.5: Diagrama de bloques del proceso.

CAPITULO 2

METODOLOGIA

En este capítulo se mostrará por pasos como fue que se introdujo de manera secuencial la información necesaria al simulador Aspen Plus para el modelado y simulación del proceso, así como la búsqueda de la temperatura de operación en la cual se obtenga la mayor producción de shale, cuidando la producción de gases de efecto invernadero

2.1. Esquema de simulación del proceso

La simulación en el simulador de procesos Aspen Plus es una herramienta de modelamiento válida para este proceso, contiene modelos de kerogeno, minerales y humedad combinados, con los cuales se puede definir la composición específica del oil shale. El modelo propuesto consiste en tres zonas que incluyen el secado del oil shale, la combustión y zona del reactor y finalmente la zona de recuperación y separación de shale oil y shale gas.

A continuación, se muestra el esquema de simulación del proceso en Aspen Plus V8.8 dicho proceso es conocido como retorting, el cual es similar a una pirolisis, con la diferencia que el proceso de retorting trata solo productos como vapores para condensar

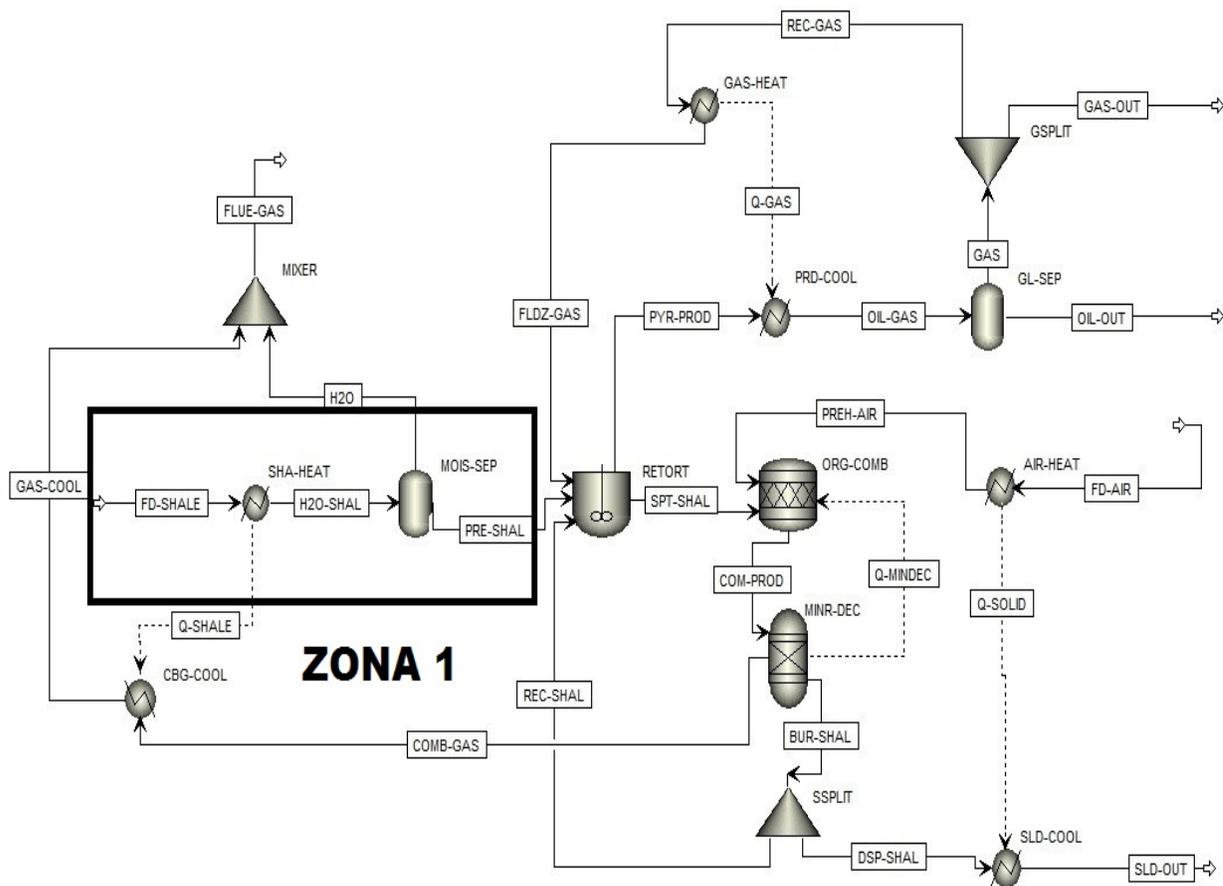


Figura 2.2: Esquema de simulación del proceso en ASPEN PLUS v8.8 con la primera zona “secado” resaltada.

manipular, pero de manera general para el proceso se recomienda una temperatura mínima de 370 K, después de ser precalentado entra a un tanque flash (MOIS-SEP) para remover toda la humedad posible, este paso es muy importante, ya que pequeñas cantidades de agua pueden afectar negativamente y en gran medida la conversión en el reactor de pirolisis.

Para los datos de alimentación (FD-SHALE), se consideraron los compuestos especificados en la tabla 2.1

Un par de observaciones importantes de la Tabla 2.1 son que para el shale oil se consideró como n-dodecano ($C_{12}H_{26}$) y el mineral illita se consideró como moscovita ($KAl_3Si_3O_{10}(OH)_2$), esto es porque Aspen plus no tiene en sus bases de datos a la illita y la moscovita es el

| Component ID | Type | Component name | Alias |
|--------------|-----------------|---------------------------|------------|
| N2 | Conventional | NITROGEN | N2 |
| O2 | Conventional | OXYGEN | O2 |
| H2 | Conventional | HYDROGEN | H2 |
| H2O | Conventional | WATER | H2O |
| SO2 | Conventional | SULFUR-DIOXIDE | O2S |
| H2S | Conventional | HYDROGEN-SULFIDE | H2S |
| NH3 | Conventional | AMMONIA | H3N |
| NO2 | Conventional | NITROGEN-DIOXIDE | NO2 |
| CO | Conventional | CARBON-MONOXIDE | CO |
| CO2 | Conventional | CARBON-DIOXIDE | CO2 |
| CH4 | Conventional | METHANE | CH4 |
| C2H6 | Conventional | ETHANE | C2H6 |
| C3H8 | Conventional | PROPANE | C3H8 |
| C4H10 | Conventional | ISOBUTANE | C4H10-2 |
| OIL | Conventional | N-DODECANE | C12H26 |
| KEROGEN | Nonconventional | | |
| CHAR | Nonconventional | | |
| ILLITE | Solid | KAL3SI3O10(OH)2 | MUSCOVITE |
| SILICA | Solid | SILICON-DIOXIDE | SIO2 |
| KAOLINIT | Solid | AL2SI2O7*2H2O | KAOLINITE |
| CALCITE | Solid | CALCIUM-CARBONATE-CALCITE | CACO3 |
| CASO4 | Solid | CALCIUM-SULFATE | CASO4 |
| PYRITE | Solid | IRON-DISULFIDE-PYRITE | FES2 |
| DOLOMITE | Solid | DOLOMITE | CAMG(CO3)2 |
| SZOMOL | Solid | FESO4*H2O | FESO4*W |
| FELDSPAR | Solid | SANIDINE | KALSI3O8 |
| CAO | Conventional | CALCIUM-OXIDE | CAO |
| MGO | Conventional | MAGNESIUM-OXIDE | MGO |

Tabla 2.1: Lista de componentes

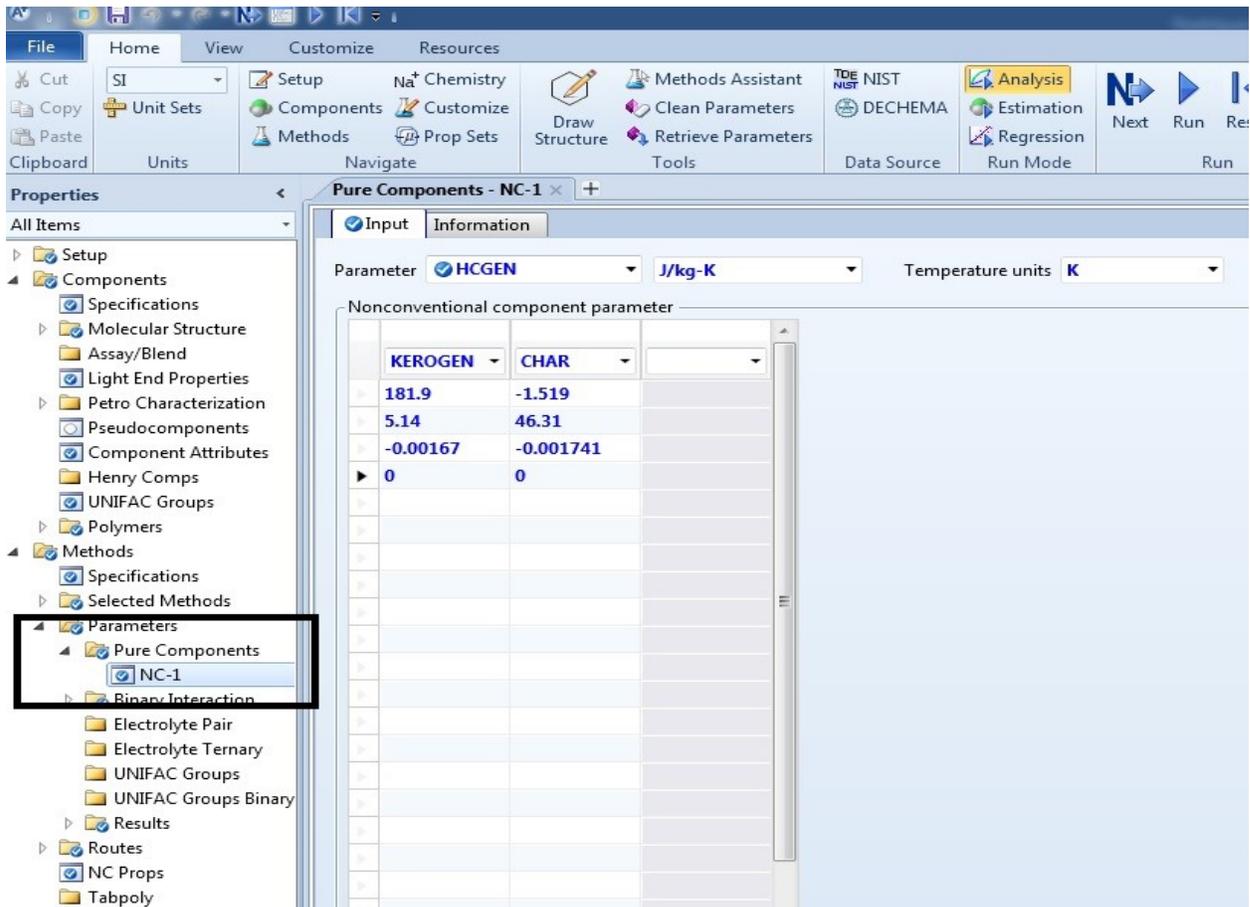


Figura 2.4: Especificando a_1, a_2, a_3, a_4 para los sólidos no convencionales.

Definir los dos parámetros anteriores solo es necesario para los compuestos no convencionales KEROGEN y CHAR, ya que estos son compuestos que se tienen que definir por no existir en la base de datos de ASPEN, para todos los demás sólidos convencionales, la base de datos de ASPEN ya cuenta con estos parámetros.

Para terminar de definir los componentes no convencionales, empezando por el kerogeno (KEROGEN en la Tabla 2.1), éste es el compuesto que en el reactor de pirolisis produce el shale oil y shale gas, pero además produce el compuesto CHAR, el cual es el material sólido de desperdicio que queda en la combustión del oil shale. Los atributos y modelos de cálculo de éstos compuestos se definen en la pestaña de NC PROPS de la pestaña Methods

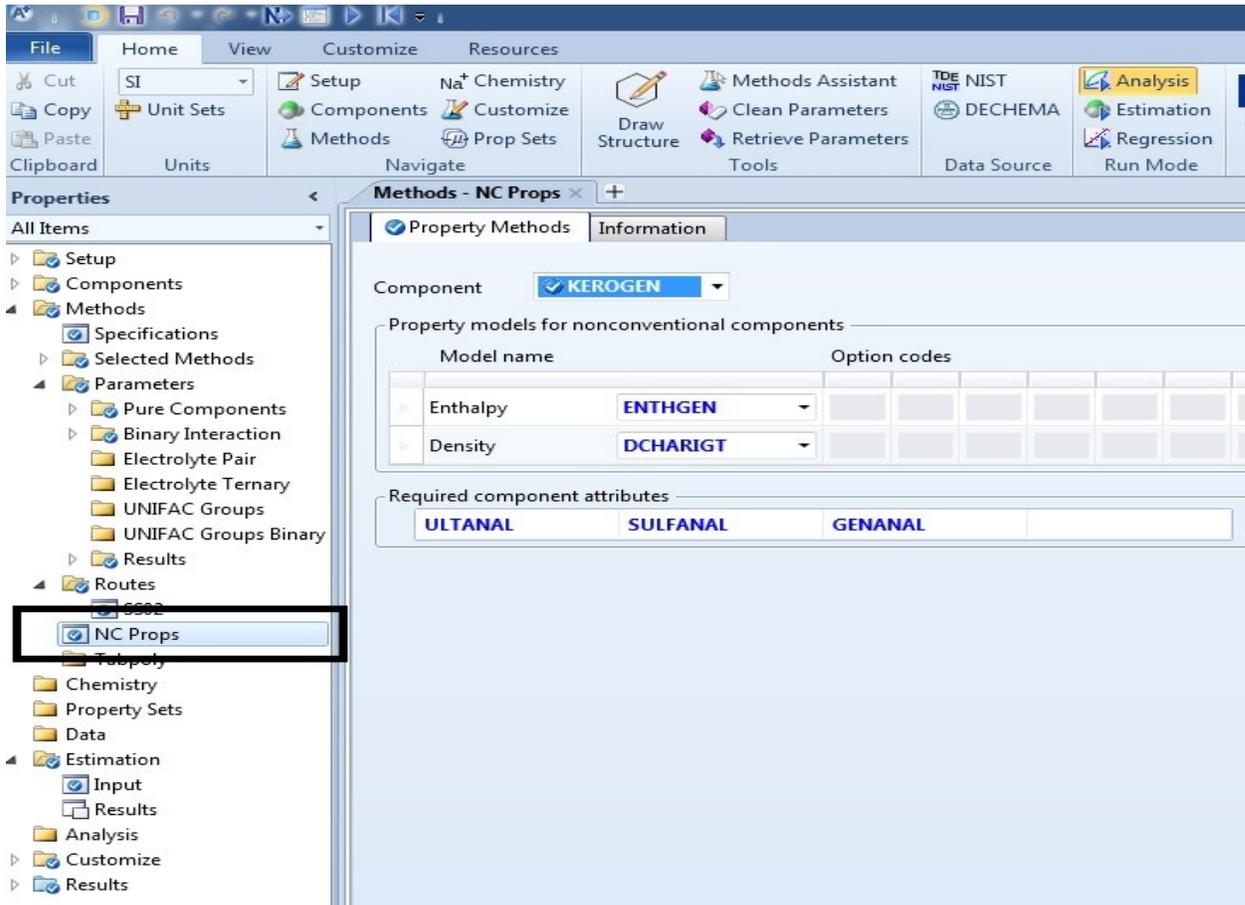


Figura 2.5: Definiendo los atributos de los sólidos no convencionales.

Para el sólido no convencional CHAR, se define igual que KEROGEN.

Para definir la alimentación (FD-SHALE) en la pestaña de simulación, se especifica el flujo de humedad (agua) en la pestaña de STREAMS, sub pestaña de FD-SHALE (Ver las figuras 2.6, 2.7 y 2.8)

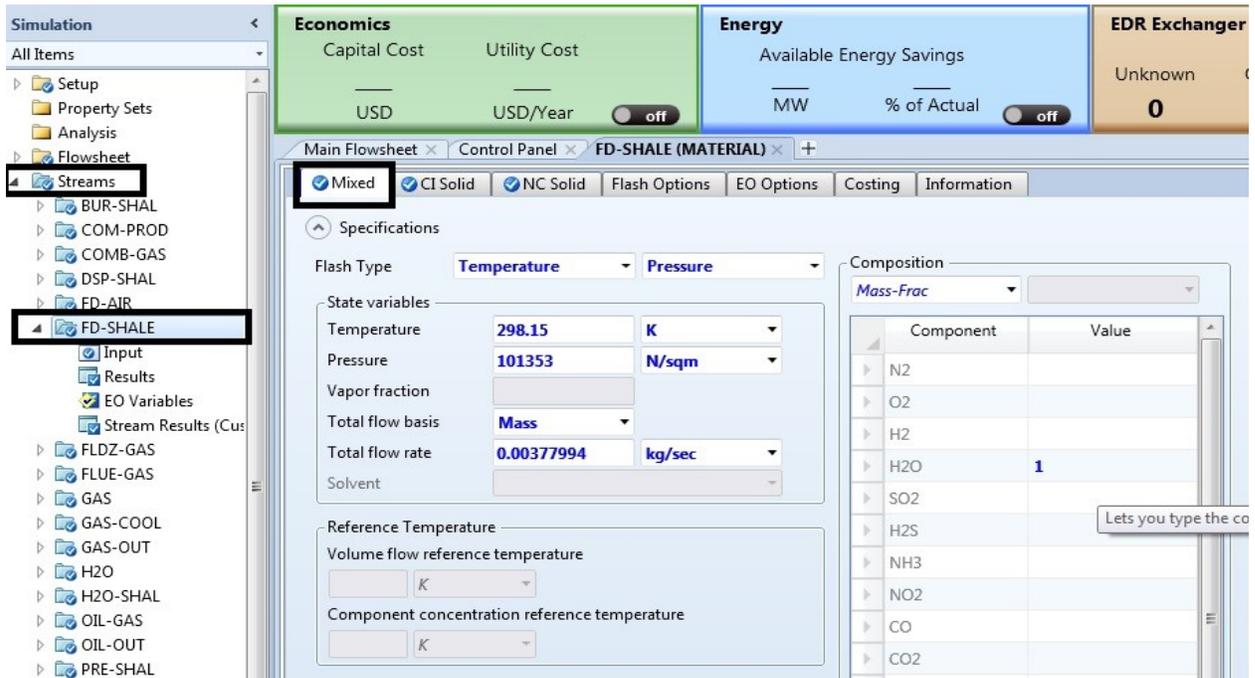


Figura 2.6: Definiendo la humedad en la alimentación.

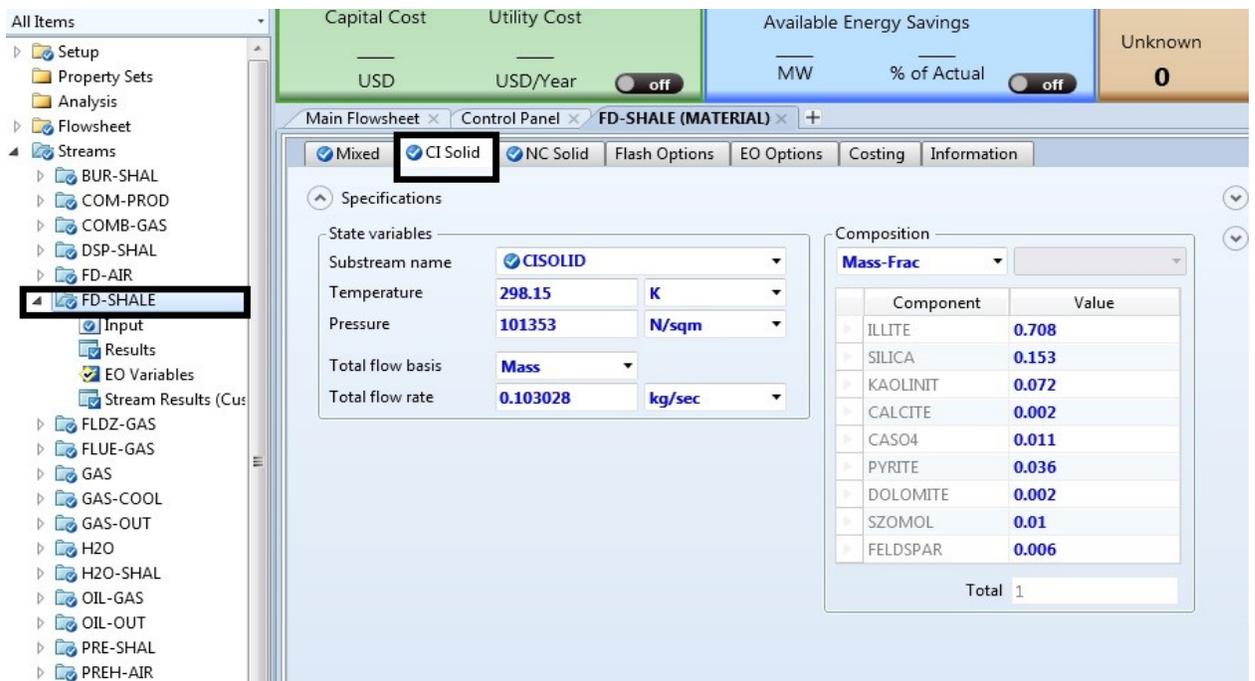


Figura 2.7: Definiendo los atributos de los sólidos no convencionales.

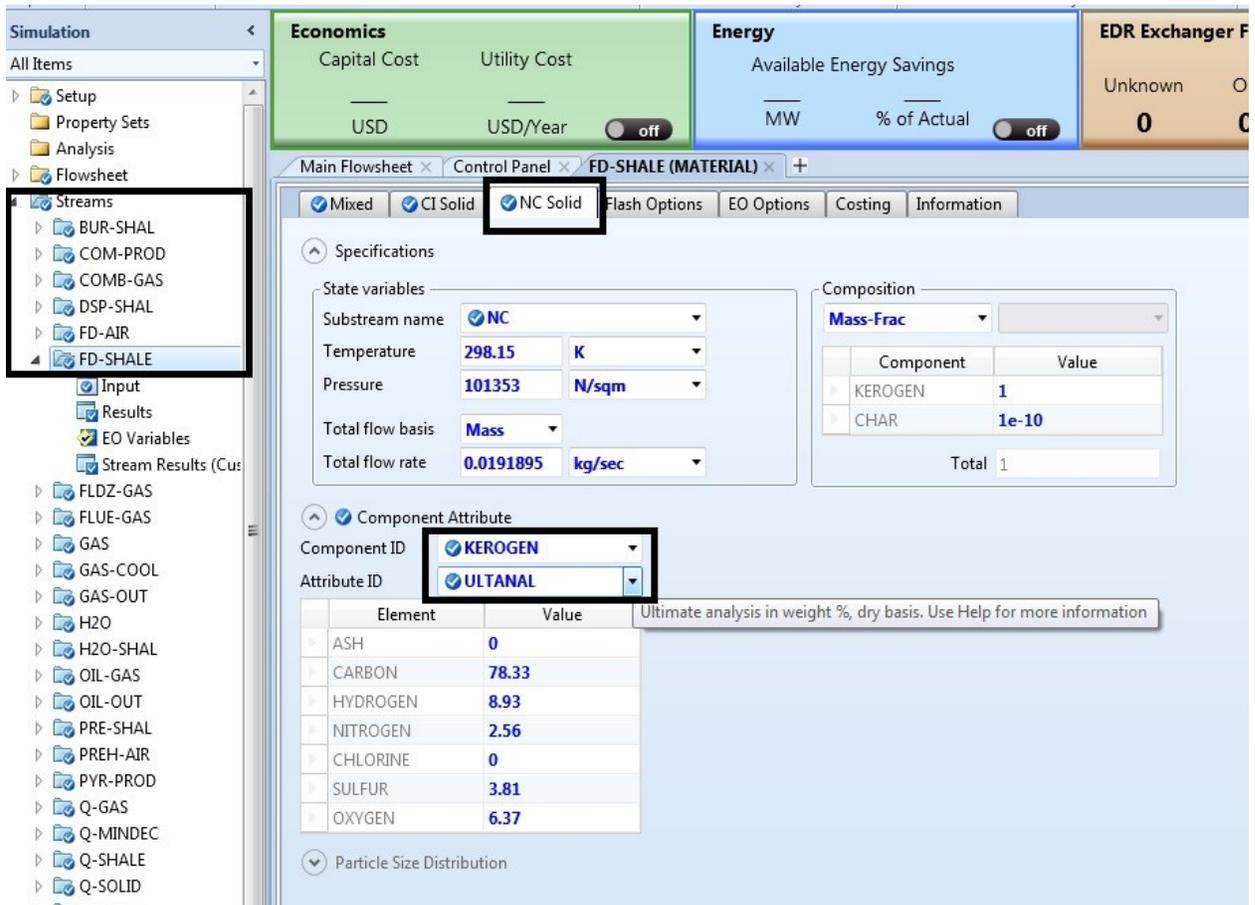


Figura 2.8: Definiendo los atributos de los sólidos no convencionales.

Para terminar de definir los sólidos, se debe introducir los datos ULTANAL, GENANAL y SULFANAL, los cuales son análisis de composiciones en porcentajes en peso de los compuestos:

| ULTANAL | | |
|-----------|----------|---------|
| ELEMENTOS | KEROGENO | CHAR |
| CENIZAS | 0 % | 0 % |
| C | 78.33 % | 81.47 % |
| H | 8.93 % | 0.53 % |
| N | 2.56 % | 6.16 % |
| Cl | 0 % | 0 % |
| S | 3.81 % | 9.23 % |
| O | 6.37 % | 2.61 % |
| SULFANAL | | |
| ELEMENTOS | KEROGENO | CHAR |
| Piríticos | 0 % | 0 % |
| Sulfatos | 0 % | 0 % |
| Orgánicos | 3.81 % | 9.23 % |

Tabla 2.2: Composición de los sólidos no convencionales en la alimentación [1]

| | COMPUESTO | % WT |
|----------|------------------------|-------|
| HUMEDAD | AGUA | 3 |
| KEROGENO | KEROGENO | 15.23 |
| | ILLITA | 57.89 |
| | SILICA | 12.51 |
| | KALONITA | 5.89 |
| | SULFATO DE CALCIO | 0.16 |
| | CALCITA | 0.9 |
| | PIRITA | 2.94 |
| | DOLOMITA | 0.16 |
| | SULFATO DE HIERRO (II) | 0.82 |
| | FELDSPAR | 0.5 |

Tabla 2.3: Composición de alimentación [1]

2.3. Segunda zona

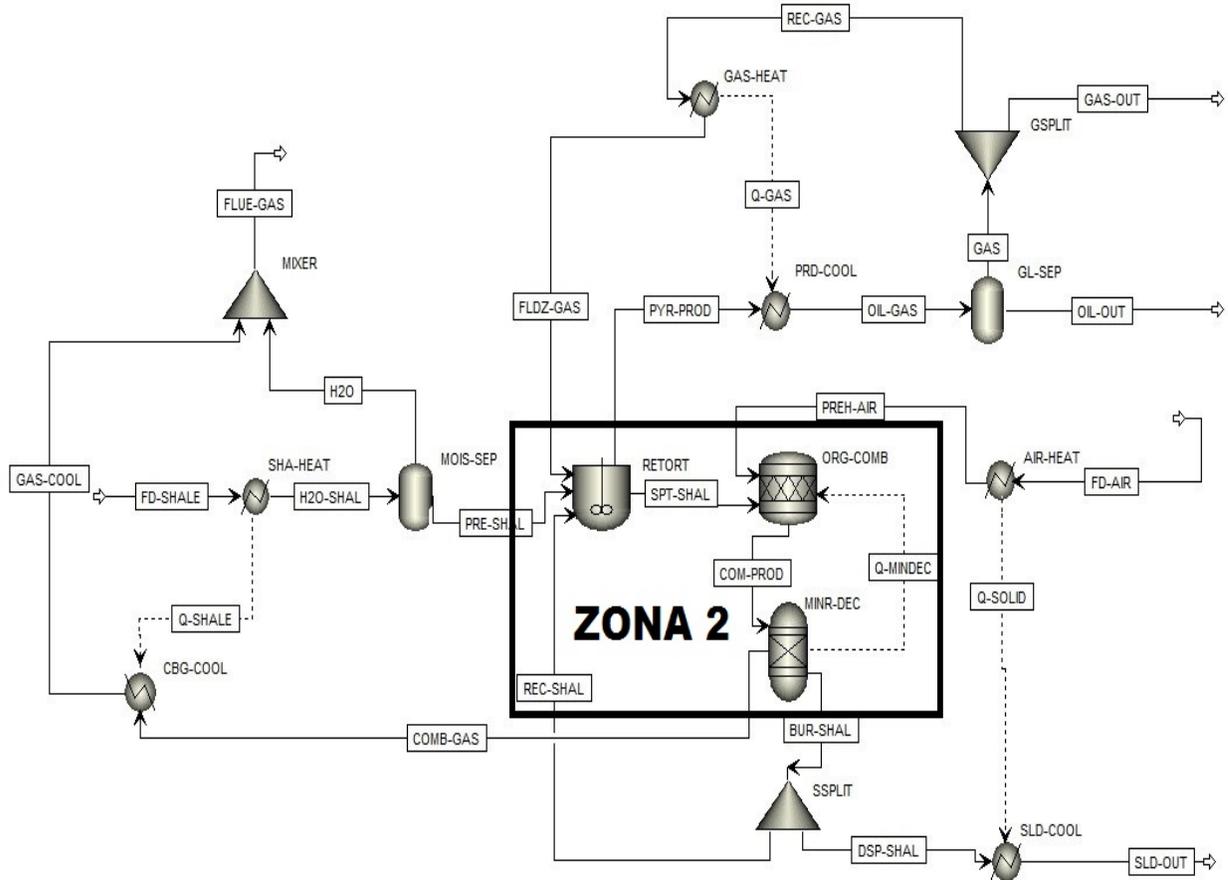


Figura 2.9: Segunda zona "pirólisis-combustión".

En una planta de retorting, hay un solo reactor en todo el proceso, pero para proporcionar energía al proceso se aprovecha el oil shale y sólidos sobrantes, los cuales se procesan en un reactor de combustión. En el primer reactor (RETORT en la imagen 2.10) en donde se lleva a cabo el retorting la reacción es modelada rigurosamente con una código en FORTRAN en un RCSTR (reactor CSTR), el segundo RYield (reactor estequiométrico) en donde se lleva la combustión de orgánicos sobrantes (kerogeno sin reaccionar) y el último como RGibbs para modelar equilibrio multifase (con el fin de modelar la descomposición térmica de los minerales). Éstos últimos reactores en realidad son uno solo en donde se lleva a cabo

simultáneamente la combustión de orgánicos sobrantes y la descomposición térmica de los minerales, pero para fines de simplificación se dividió en dos reactores, el propósito de este reactor de combustión es el de proporcionar energía al reactor principal de retorting mediante la recirculación de oil shale y minerales a altas temperaturas, además los gases de dicha combustión se aprovechan para el precalentamiento del oil shale.

En el primer reactor (RETORT), se modela la pirolisis del kerogeno a shale oil y char:

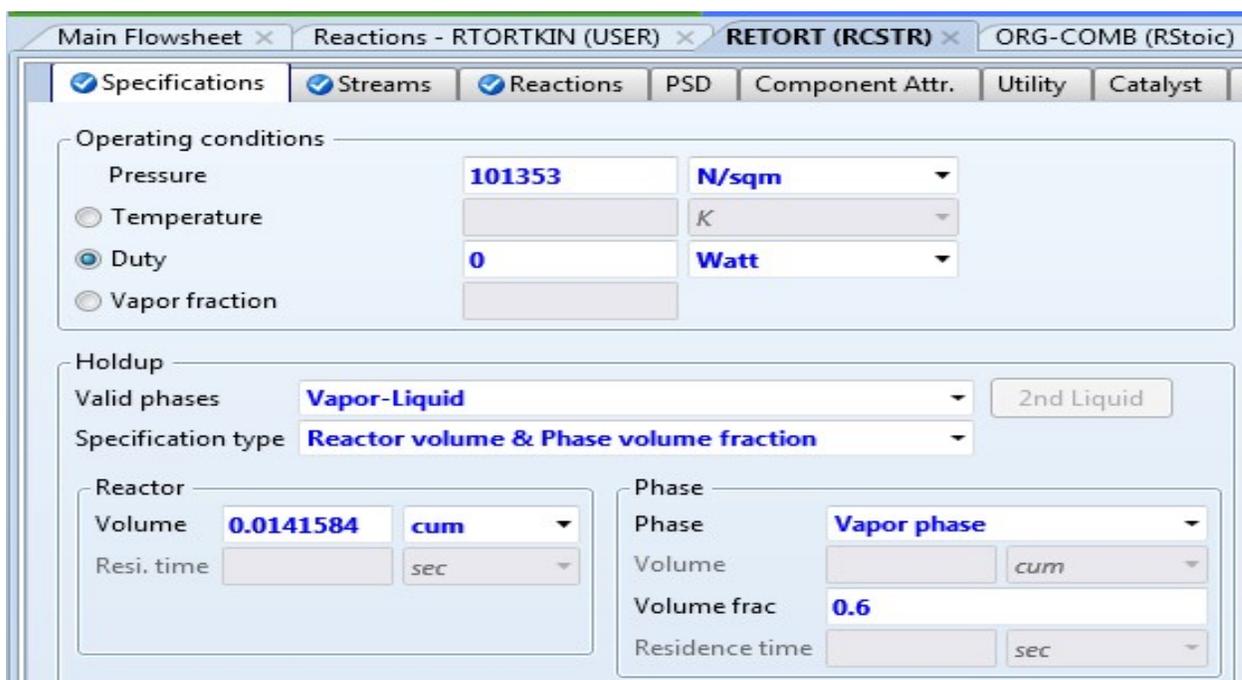


Figura 2.10: Definiendo las especificaciones del primer reactor.

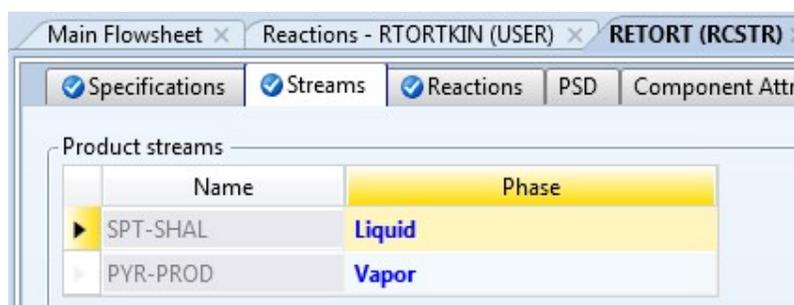


Figura 2.11: Definiendo las fases de salida del primer reactor.

En la pestaña de Reactions en la figura 2.10, se introdujo una reacción definida por el usuario, ya que Aspen Plus no cuenta con un modelo para pirolisis, el código en FORTRAN que se utilizó se puede encontrar en el anexo A [8]

Éste código lo que hace es correr una simulación de una reacción de pirolisis de shale oil basada en el reporte de Diaz y Braun [8]

$$R(k) = k * Fk_0 + \left(\frac{Fk}{Fk_0}\right)^n$$

Donde $R(k)$ es la velocidad de reacción en $\frac{kg}{s * m^3}$; $k = 6,9 * 10^{10} * e^{\left(\frac{-21790}{T}\right)}$ es la constante cinética con unidades de s^{-1} , Fk_0 es la concentración inicial de kerogeno en $\frac{kg}{m^3_{shale}}$, Fk es la concentración final de kerogeno $\frac{kg}{m^3_{shale}}$ y $n = 1,4$ es el orden de reacción.

La producción de gas, oil shale y char de la pirolisis se calcula por medio de factores estequiométricos:

$$R = f * R(k)$$

Donde R es la velocidad de reacción $\frac{kg_{producto}}{s * m^3}$ y f es el factor estequiométrico por componente, en la siguiente tabla se muestran los valores del factor "f".

| Compuesto | Factor de estequiometría (f) |
|-----------|------------------------------|
| H2 | 0.001 |
| H2O | 0.0268 |
| H2S | 0.001 |
| NH3 | 0.001 |
| CO | 0.0057 |
| CO2 | 0.0359 |
| CH4 | 0.0142 |
| C2H6 | 0.0118 |
| C3H8 | 0.0117 |
| C4H10 | 0.0117 |
| OIL | 0.4767 |
| CHAR | 0.4025 |

Tabla 2.4: Factores estequiométricos por compuesto

En la pestaña “Stoichiometry”, se define el tipo de reacción (cinética) y la estequiometría en la pestaña “kinetic” se define la fase que reacciona (vapor), en ASPEN la estequiometría se define como todo 1, ya que el cálculo verdadero se va a llevar a cabo en la sub-rutina en FORTRAN, en la pestaña llamada “Subroutine” (Ver figura 2.12).

Para el segundo reactor en la pestaña de “Specifications” solo se define la presión de operación (1 atmósfera) y en la pestaña “Reactions” se define que reacciona, en ambas reacciones se especificó un factor de conversión de 1. En este segundo reactor lo que se modela es la combustión de los sobrantes del retorting, se alimenta la cantidad estequiométrica de oxígeno para lograr el factor de conversión de 1 (ver la figura 2.13)

Finalmente, para el tercer reactor que se utilizó para modelar el equilibrio multifase, la descomposición térmica de los minerales y la separación de gases y sólidos (restos minerales, kerogeno sin reaccionar y char). En la pestaña “Specifications” se especifica la presión y duty de operación (1 atmósfera y 0 Watt, respectivamente), se especifica que calcule el equilibrio de fase y equilibrio químico en “Calculation options” y que incluya

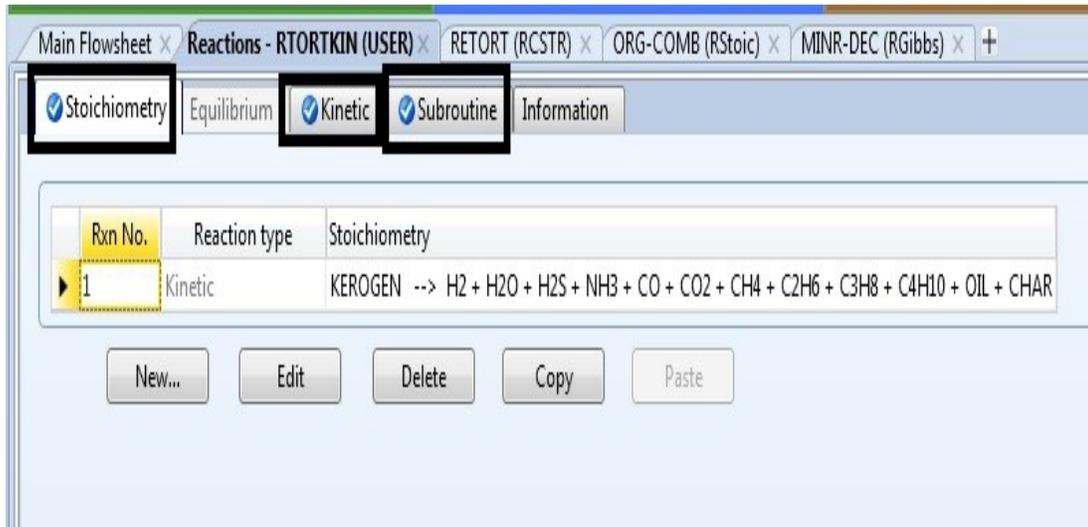


Figura 2.12: Definiendo la reacción del primer reactor.

fase vapor. En “Inerts” se especifica que identifique los posibles productos (descomposición de minerales a dióxido de carbono) y en “Products” se especifica en que fases salen del equipo (figura 2.14)

En la salida de sólidos del tercer reactor (BUR-SHAL) se recircula el 30% al primer reactor, este valor también será variable, ya que la temperatura de reacción se manipulará con esta variable, el método usado para lograr esto se discutirá en el capítulo 2.5, la salida de gases (COMB-GAS) se enfría, proporcionando energía para el calentamiento del secado de la alimentación, se mezcla con el vapor extraído en la zona de secado y se emiten como residuos contaminantes (FLUE-GAS). La segunda corriente de sólidos (DSP-SHAL) se aprovecha para calentar la entrada de aire del segundo reactor y finalmente se sacan desechos sólidos en SLD-OUT.

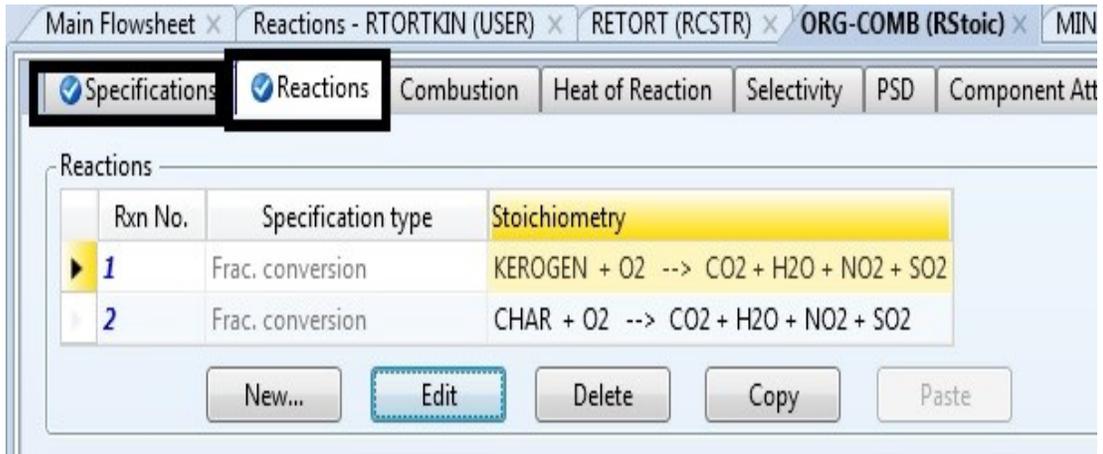


Figura 2.13: Definiendo las reacciones del segundo reactor.

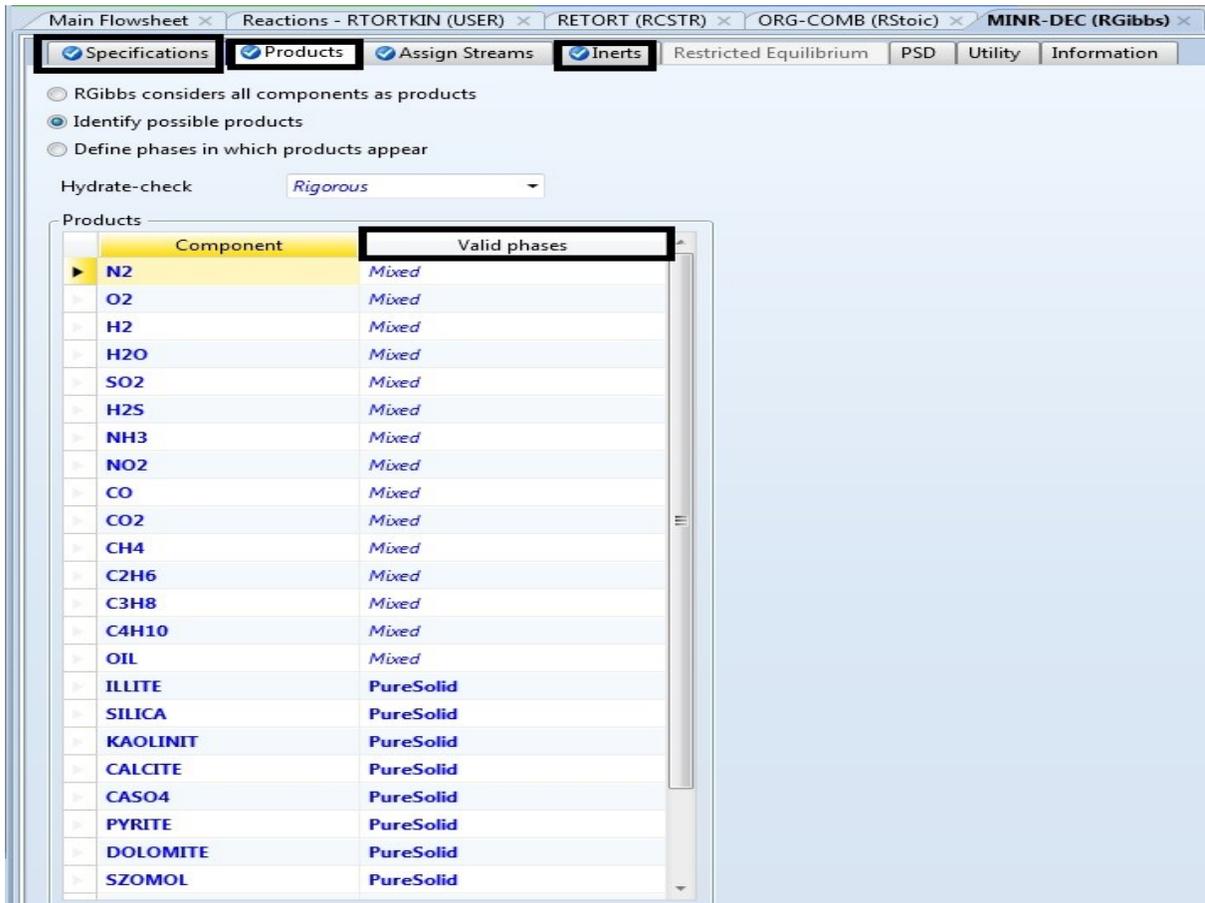


Figura 2.14: Definición del tercer reactor.

2.4. Tercera zona

Para la tercer y última zona del proceso, que es la separación del oil shale y shale gas el intercambiador PRD-COOL garantiza que los productos salgan a una presión de 1 atmósfera y entren a un flash (GL-SEP) en donde se obtiene finalmente el oil shale (OIL-OUT) y se recircula el 25% del shale gas al primer reactor y se obtiene el shale gas (GAS-OUT).

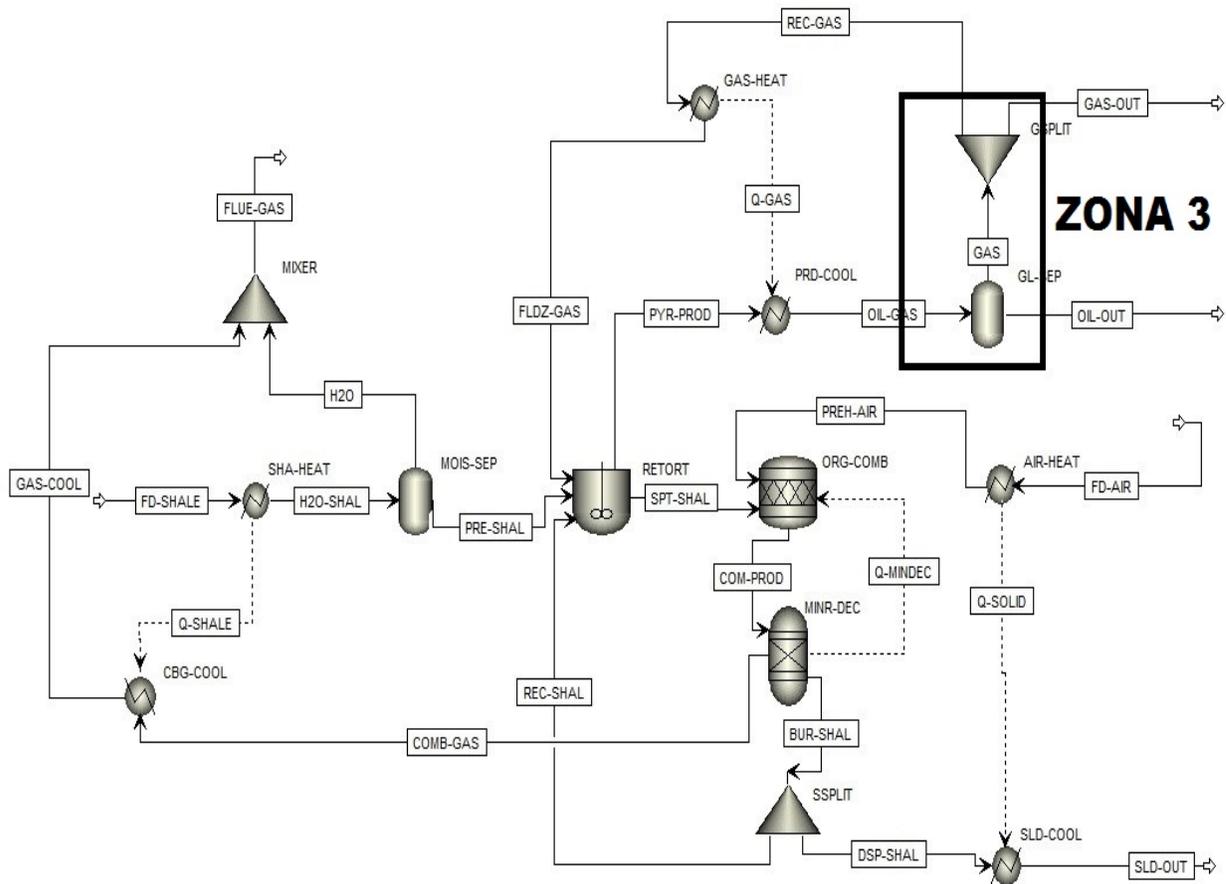


Figura 2.15: Tercera zona del proceso "separación".

2.5. Optimización de temperatura de operación

La temperatura de operación óptima se puede definir como la temperatura en la que se alcanza una buena conversión de reactivos, y por consecuente, una buena producción tanto de oil shale y oil gas, buscando generar la mínima producción de CO_2 liberado al ambiente. Se dio incrementos de 50 K desde 450 K a 1200 K.

Antes de dar incrementos a las condiciones de operación se necesitan garantizar ciertas especificaciones de diseño en Aspen Plus: Primero, se tiene que garantizar que, en el tercer reactor, la temperatura de entrada y de salida sean iguales, ya que, aunque se considere dos reactores para fines de simplificar la simulación, en realidad es uno solo, esto lo logramos especificando lo siguiente:

En la pestaña de “Design Specs” se agrega una nueva especificación que se nombró MIN-DECOM, se agregan las variables TIN (Temperatura de entrada al reactor) y TOUT (Temperatura de salida), se empieza definiendo TIN, en “Type” se selecciona “Stream-Var” ya que la temperatura no depende del flujo, en “Streams” se especifica de que flujo proviene la variable a controlar, en este caso la temperatura de entrada al reactor proviene del flujo “COM-PROD”, se selecciona y se especifica que la variable a controlar es la temperatura en “Variable” y en “Units” las unidades de la variable. Para TOUT es el mismo procedimiento, con la diferencia que el flujo es “COMB-GAS”. (Figura 2.16)

Después se nombra la especificación a manipular (un cambio de temperaturas) como DELT y se especifica cuanto se quiere que valga el cambio de temperaturas, en este caso se quiere un cambio de 0 grados, se introduce este valor en “Target”, y después la tolerancia (se usó una tolerancia de $1 * 10^{-3}$). (Figura 2.17)

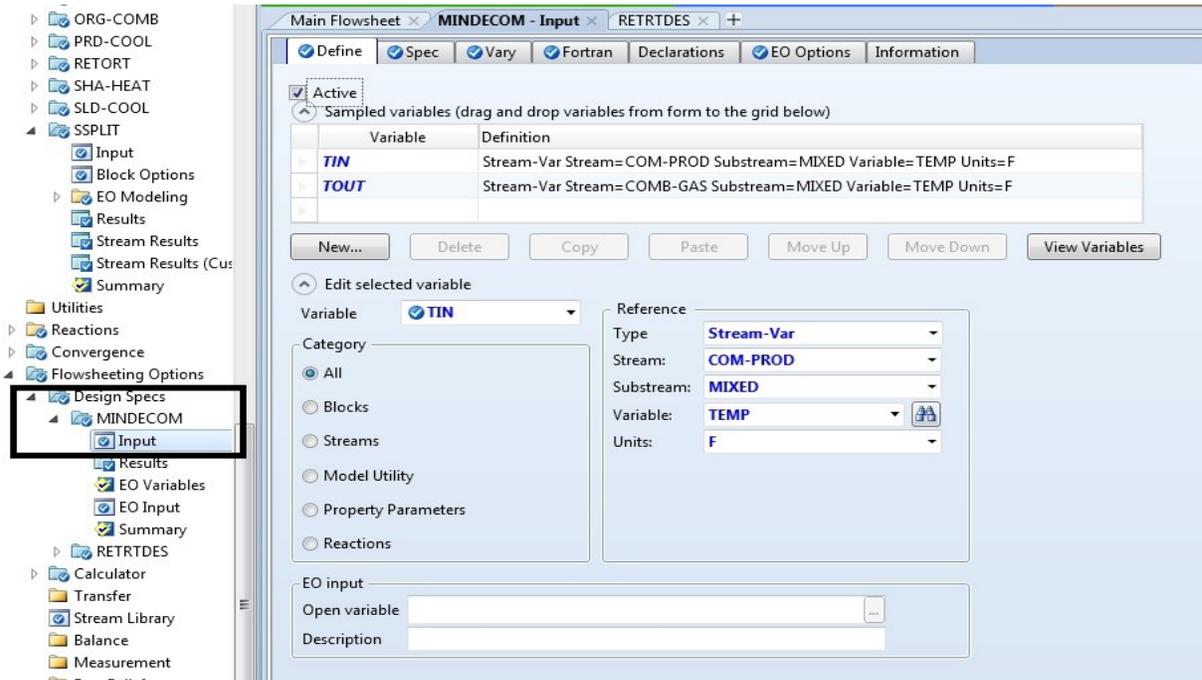


Figura 2.16: Especificaciones de diseño en el tercer reactor.

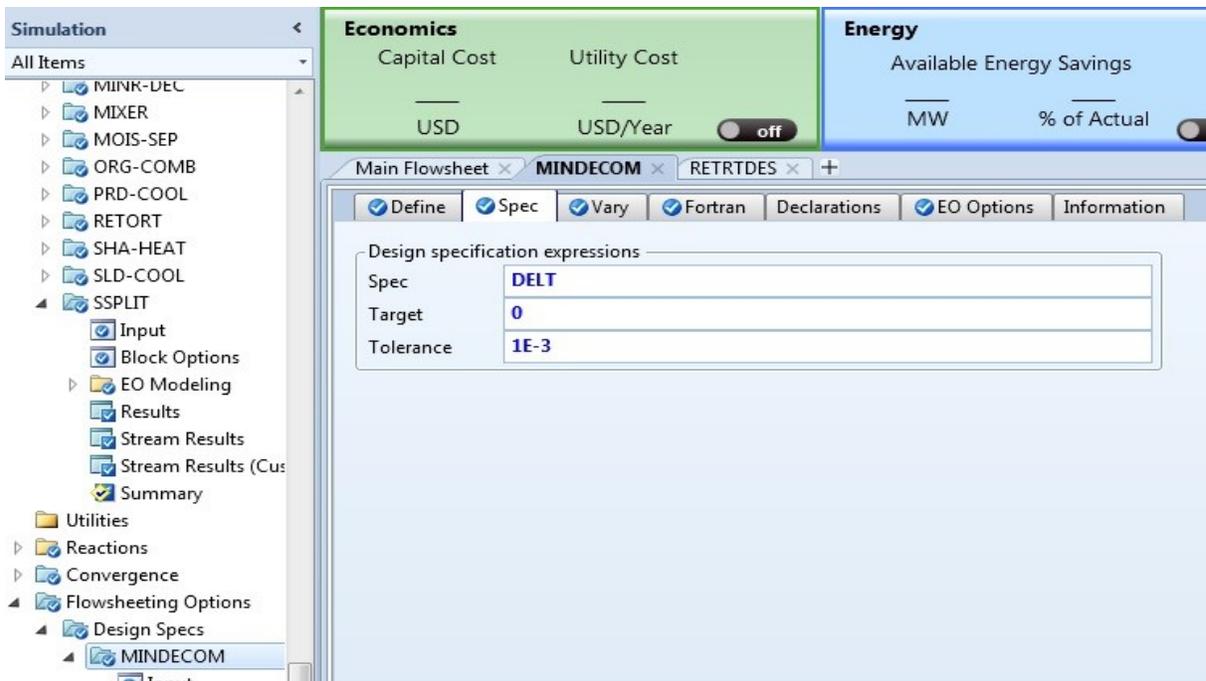


Figura 2.17: Especificación del nombre del cambio de temperaturas.

Se define el tipo de variable a manipular como una variable de “bloque”, o en otras palabras una variable del equipo como “Block-Var” en “Type”, se especifica en que equipo se encuentra la variable en “Block” como se le llamó al tercer reactor “MINR-DEC” se selecciona ese bloque, definimos la variable “DUTY” en “Variable”, para que varíe el Duty del reactor y garantizar un cambio de temperatura de cero.

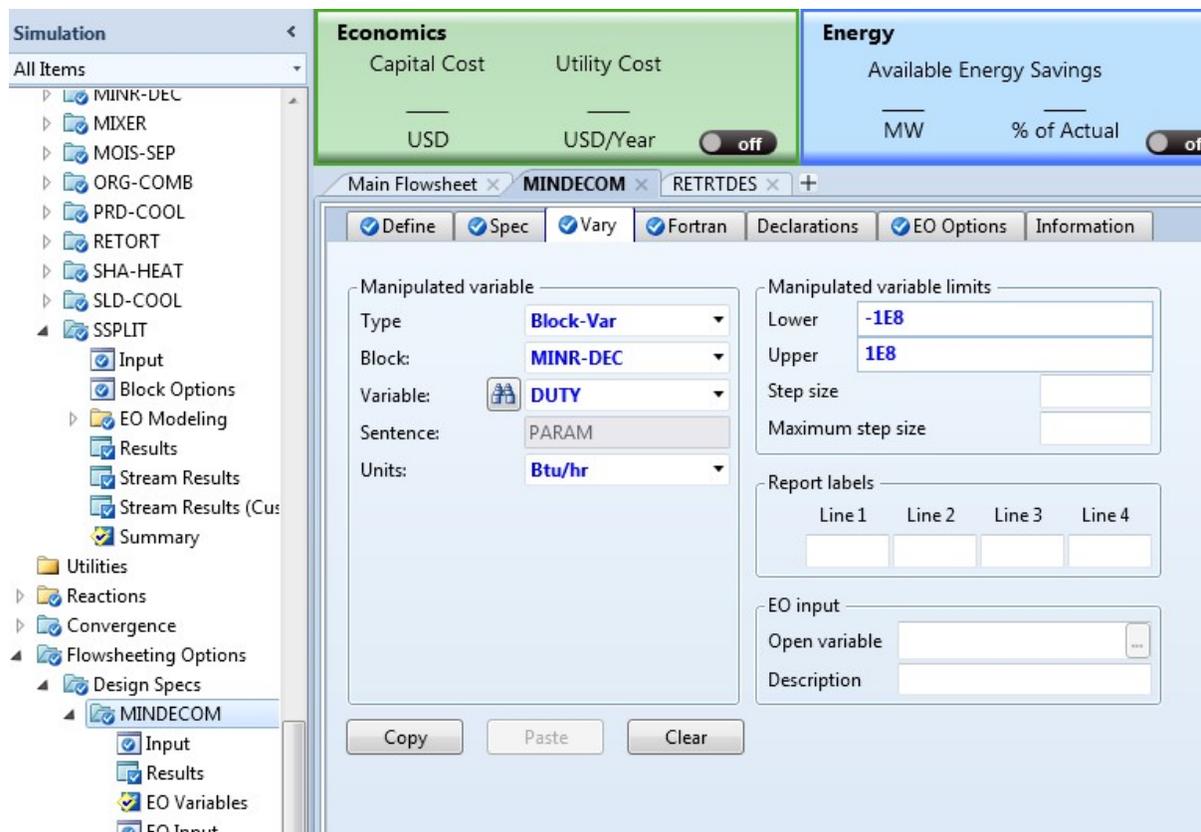


Figura 2.18: Especificación de la variación del DUTY del tercer reactor.

Se define en Fortran a DELT (Se creó esa función en la figura 2.17):

Donde en la figura 2.19 se puede observar que simplemente es un cambio de temperaturas entre TIN y TOUT.

De manera similar, ahora para el reactor de donde se lleva a cabo la pirolisis (Primer reactor, “RETORT”) se va a garantizar un reactor isotérmico:

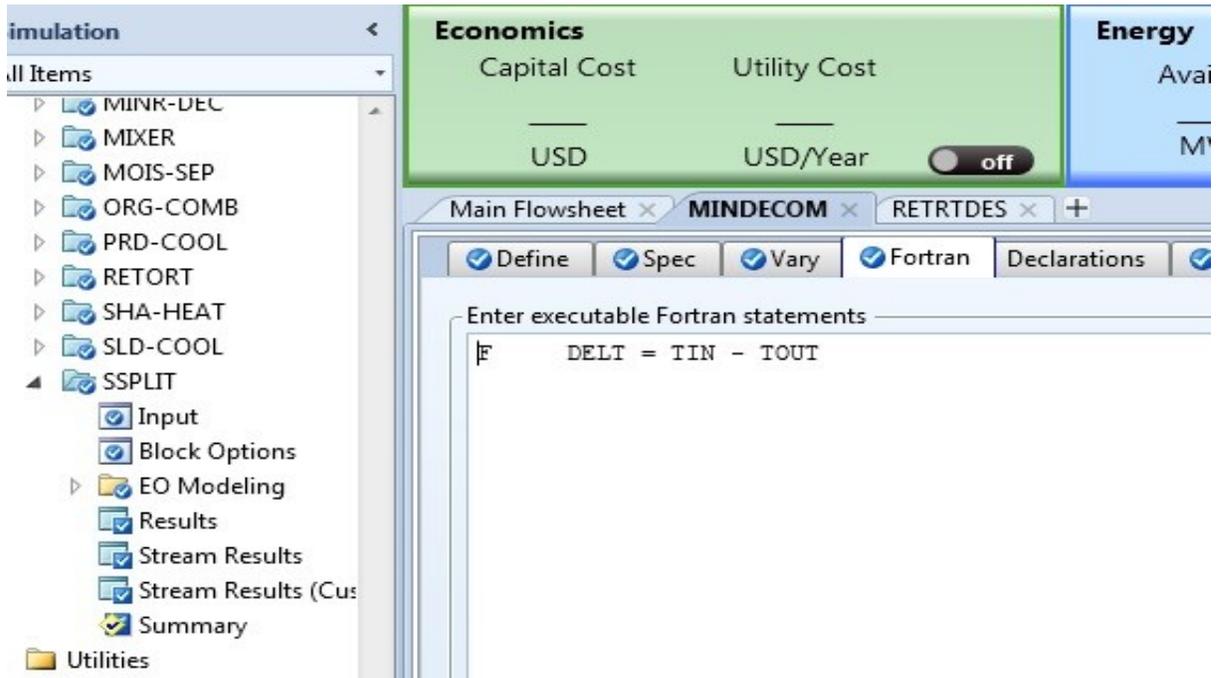


Figura 2.19: Definiendo delta T en FORTRAN.

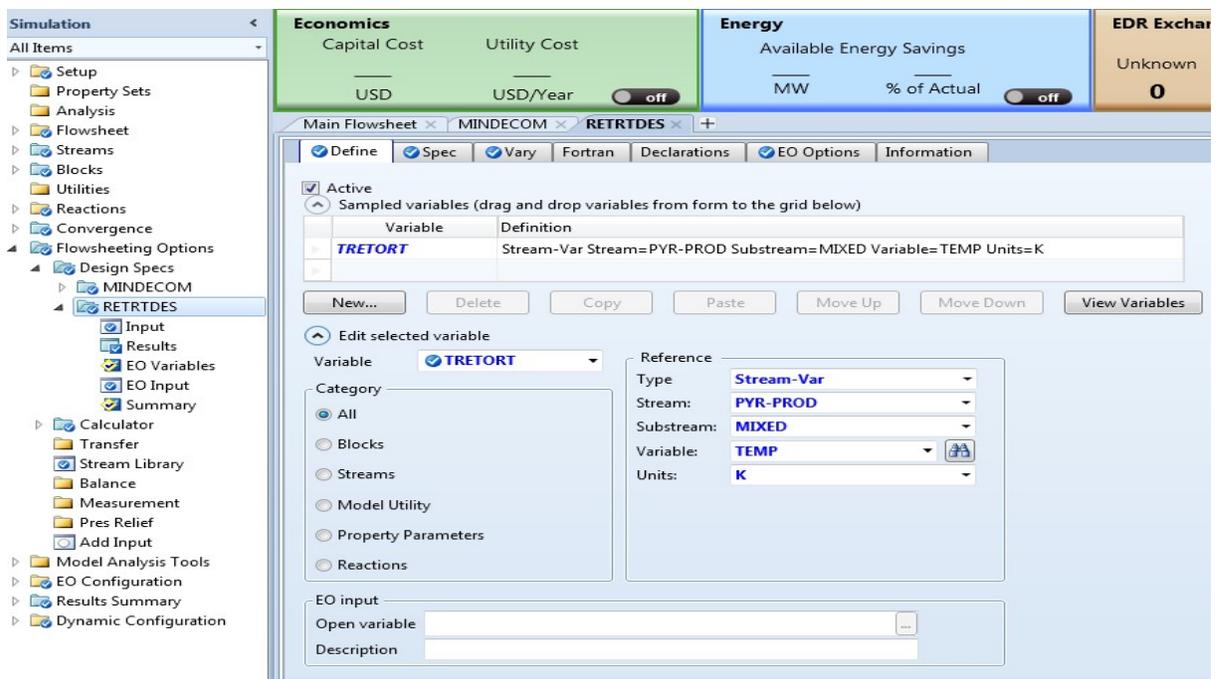


Figura 2.20: Definiendo la temperatura de operación isotérmica.

En la pestaña “Design Specs”, se crea otra especificación que se llamó “RETRTDES”. En la subpestaña creada se crea una nueva variable llamada “TRETORT”, y se define de manera similar a las variables TIN y TOUT del caso anterior.

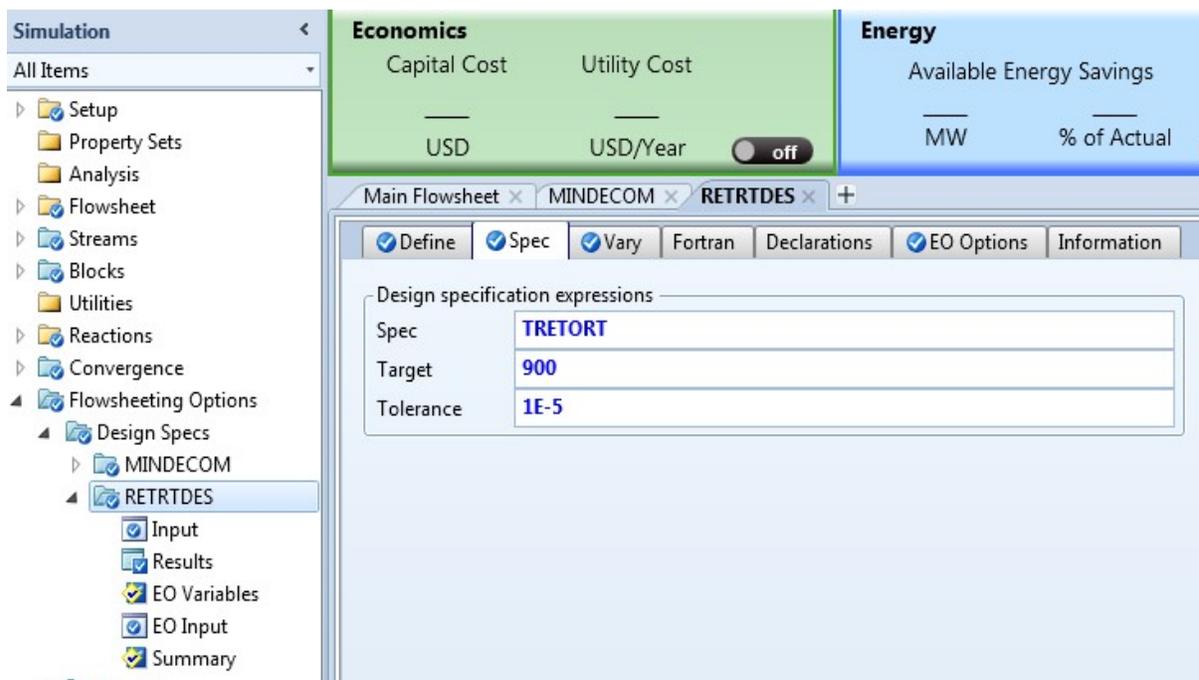


Figura 2.21: Definiendo el valor de la temperatura de operación isotérmica.

Esta pestaña es de suma importancia, aquí es donde se le asigna el valor a la temperatura de operación del reactor, aquí es donde se varía la temperatura (Aparte de los equipos “SHA-HEAT”, “AIR-HEAT” y “GAS-HEAT”) de operación.

De manera similar al caso anterior, se define lo que deseado a manipular por Aspen Plus para lograr la especificación, para este caso lo que se varía es la fracción de Split (Recirculación en sentido físico del proceso) del equipo “SSPLIT”, en específico la fracción de la corriente “REC-SHAL”, la cual es la corriente de recirculación al reactor de pirolisis. En los límites de variación (“Manupulated Variable Limits”) se especifica de 0 a 1, al tratarse de una fracción (ver figura 2.22).

Ahora, la temperatura de operación se varía en los equipos “SHA-HEAT”, “AIR-HEAT”

y “GAS-HEAT” y en la pestaña de la figura 2.21.

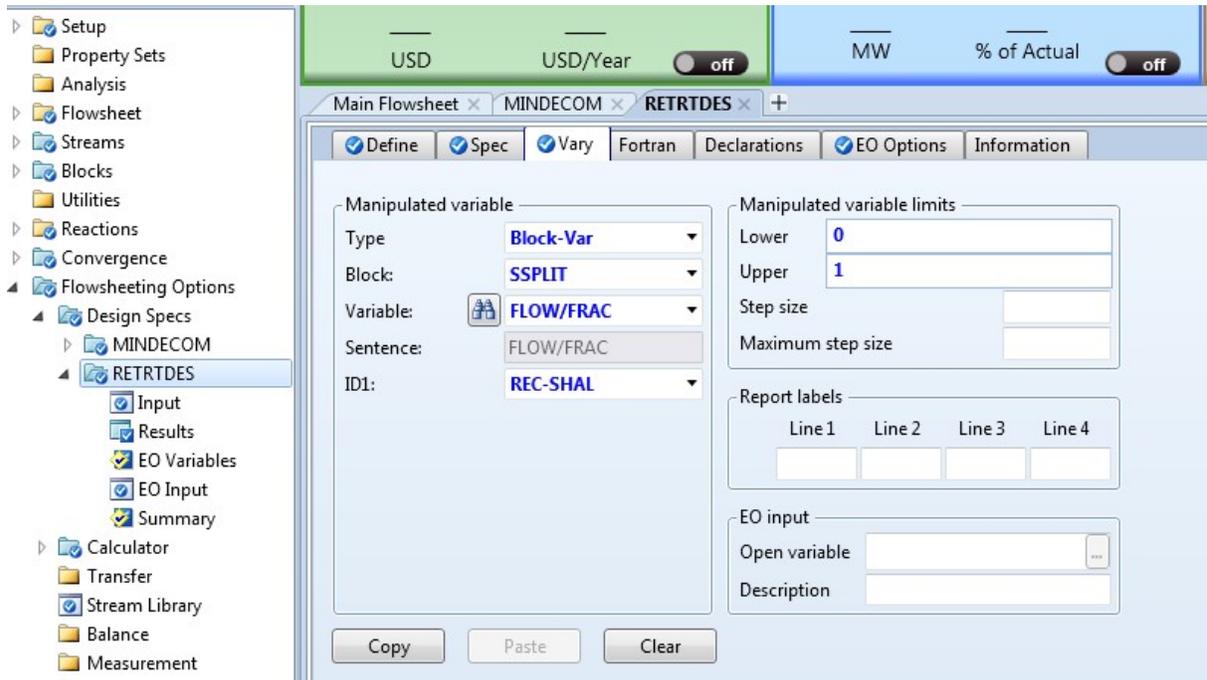


Figura 2.22: Definiendo la variación de la recirculación de shale gastada.

CAPITULO 3

RESULTADOS Y DISCUSION

Con un flujo de alimentación de 10.89 toneladas por día, y de variar la temperatura de operación en incrementos de 50 K se observa lo siguiente:

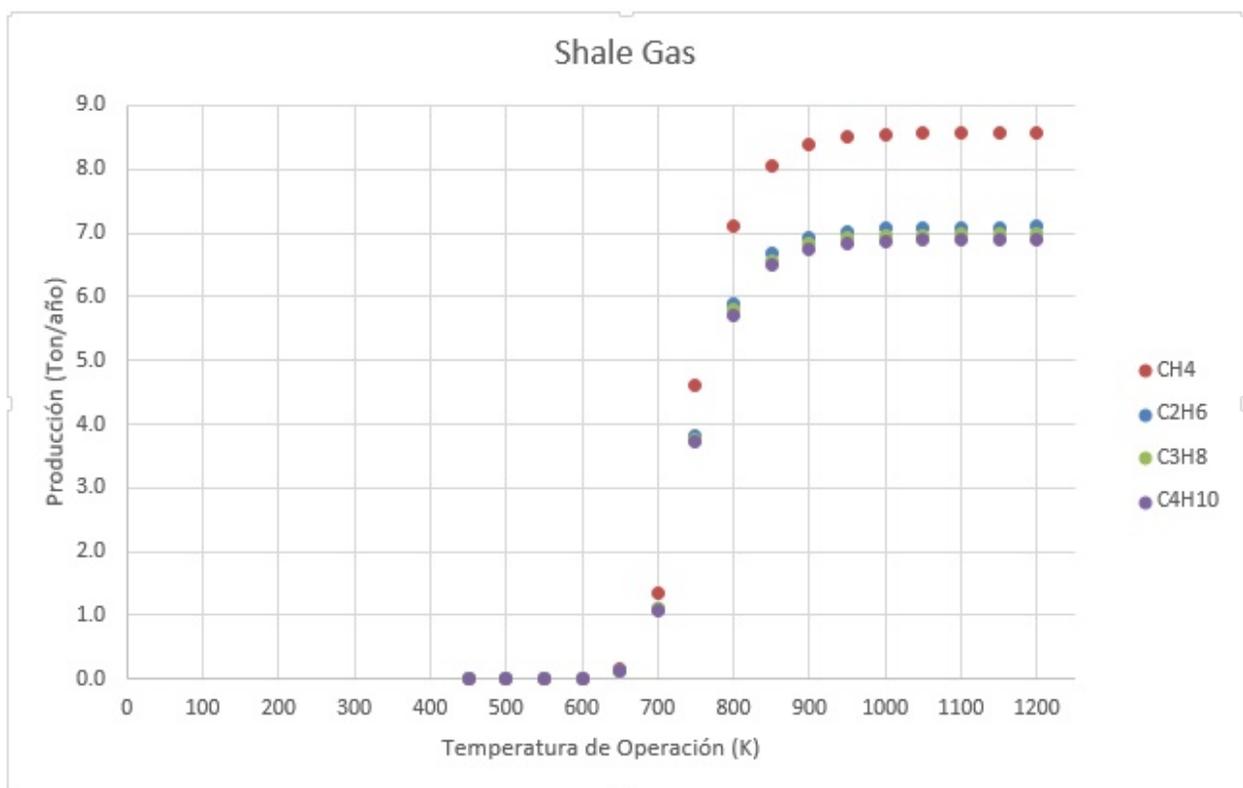


Figura 3.1: Producción de shale gas en función de la temperatura.

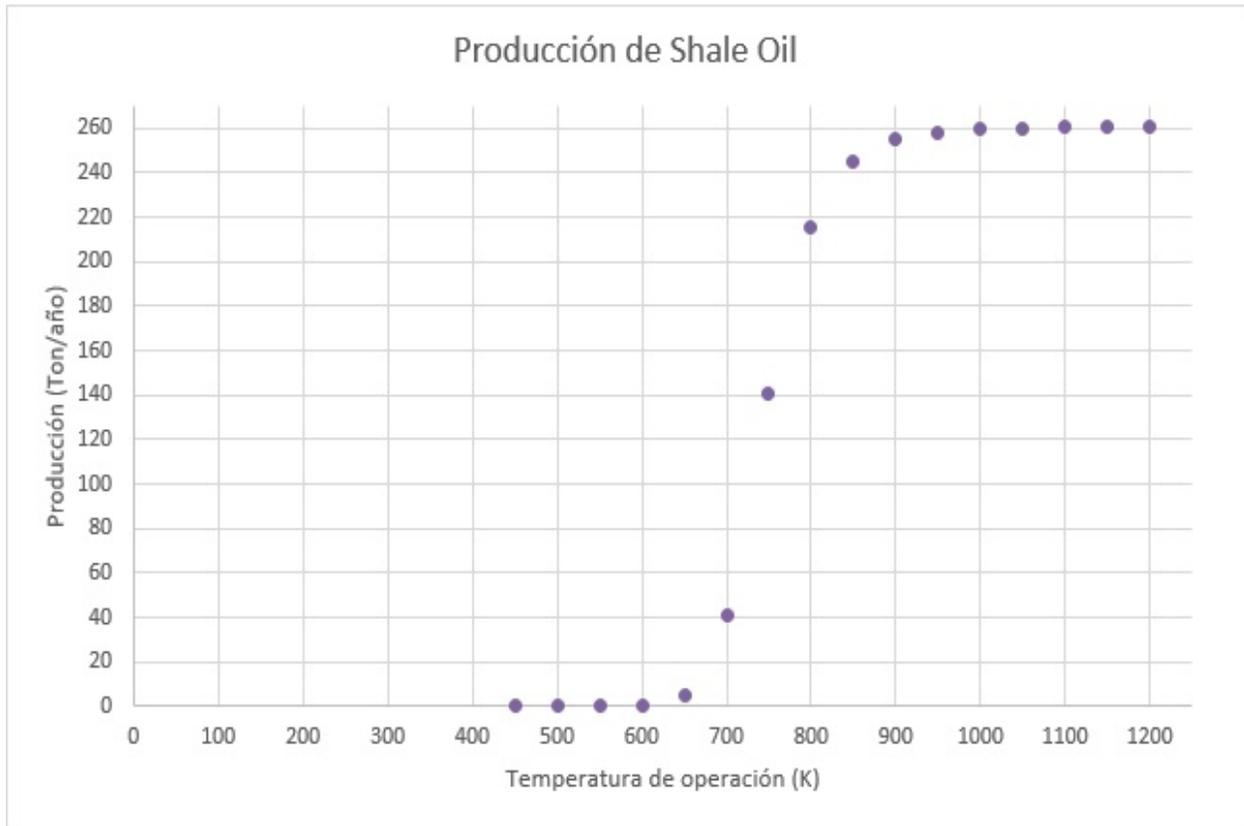


Figura 3.2: Producción de shale oil en función de la temperatura.

Como se puede ver en las Gráficas 3.1 y 3.2 ; la producción de shale gas y shale oil para el rango de temperaturas de 450-600 K se logra una producción muy pobre, de $0.2896 \frac{ton}{año}$ para 600 K, para 650 K se logra una producción $4.6218 \frac{ton}{año}$ y con un cambio de 50 grados en 700 K aumenta a $40.91 \frac{ton}{año}$, esta tendencia continúa hasta llegar a 900 K donde la producción se ve que está llegando a un máximo cerca de una producción de $254.96 \frac{ton}{año}$, ya que un cambio de 300 K (Aumentar la temperatura de operación hasta 1200 K) la producción aumenta a $260.51 \frac{ton}{año}$, lo que representa un aumento de 2.24% para un delta de 300 grados. Por lo que la temperatura recomendada de operación es de 900 K.

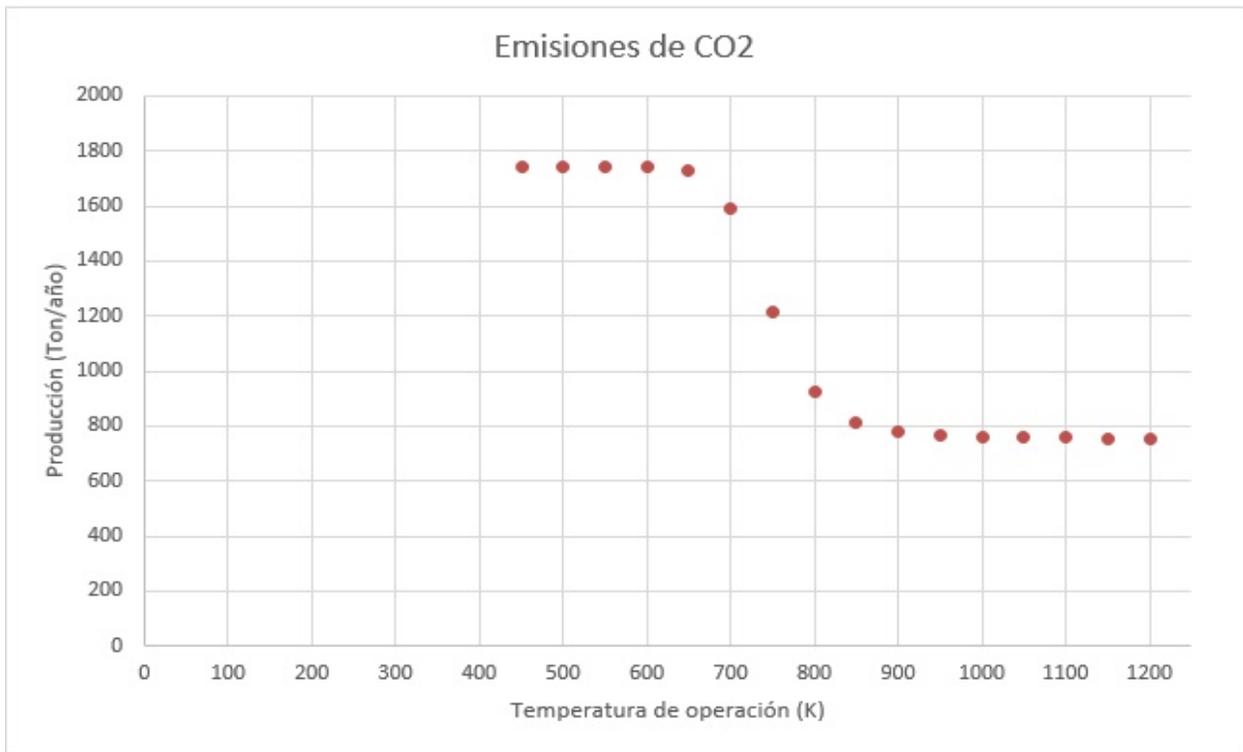


Figura 3.3: Emisiones de CO_2 en función de la temperatura.

Para la producción de CO_2 ocurre algo interesante, como se observa en la Gráfica 3.3 y tabla ; la producción de CO_2 disminuye al aumentar la temperatura, esto puede ser debido a que al consumirse más kerogeno, es decir, al aumentar la producción de shale gas y oil, hay menos de este reactivo disponible para que se quemé a CO_2 y agua.

A continuación se presentan los resultados completos de las corrientes de interés de cada corrida en el simulador Aspen Plus:

| | Kg/s | Kg/s | Kg/s | Kg/s | Kg/s | Kg/s | Kg/s | Kg/s |
|-------------|-----------|---------------|---------------|----------------|-----------------|--------------|---------------|-----------|
| Temperatura | - gas out | CH4 - gas out | C2H6 -gas out | C3H8 - gas out | C4H10 - gas out | CO2-FLUE GAS | OIL - OIL OUT | CO2 Total |
| 450 | 4.22E-12 | 1.67E-12 | 1.38E-12 | 1.36E-12 | 1.36E-12 | 0.0553153 | 5.08E-11 | 5.53E-02 |
| 500 | 5.35E-10 | 2.12E-10 | 1.76E-10 | 1.73E-10 | 1.71E-10 | 0.0553153 | 6.44E-09 | 5.53E-02 |
| 550 | 2.81E-08 | 1.11E-08 | 9.22E-09 | 9.08E-09 | 8.98E-09 | 0.055314 | 3.39E-07 | 5.53E-02 |
| 600 | 7.62E-07 | 3.02E-07 | 2.50E-07 | 2.46E-07 | 2.43E-07 | 0.0552797 | 9.18E-06 | 5.53E-02 |
| 650 | 1.22E-05 | 4.82E-06 | 3.99E-06 | 3.93E-06 | 3.88E-06 | 0.0547469 | 1.47E-04 | 5.48E-02 |
| 700 | 1.08E-04 | 4.27E-05 | 3.53E-05 | 3.48E-05 | 3.44E-05 | 0.0502846 | 1.30E-03 | 5.04E-02 |
| 750 | 3.69E-04 | 1.46E-04 | 1.21E-04 | 1.19E-04 | 1.18E-04 | 0.0380641 | 4.45E-03 | 3.84E-02 |
| 800 | 5.68E-04 | 2.25E-04 | 1.86E-04 | 1.83E-04 | 1.81E-04 | 0.02877 | 6.84E-03 | 2.93E-02 |
| 850 | 6.45E-04 | 2.56E-04 | 2.12E-04 | 2.08E-04 | 2.06E-04 | 0.0251855 | 7.77E-03 | 2.58E-02 |
| 900 | 6.70E-04 | 2.66E-04 | 2.20E-04 | 2.16E-04 | 2.14E-04 | 0.0239807 | 8.08E-03 | 2.47E-02 |
| 950 | 6.79E-04 | 2.69E-04 | 2.23E-04 | 2.19E-04 | 2.17E-04 | 0.0235573 | 8.19E-03 | 2.42E-02 |
| 1000 | 6.83E-04 | 2.71E-04 | 2.24E-04 | 2.21E-04 | 2.18E-04 | 0.0233957 | 8.23E-03 | 2.41E-02 |
| 1050 | 6.84E-04 | 2.71E-04 | 2.25E-04 | 2.21E-04 | 2.19E-04 | 0.0233287 | 8.25E-03 | 2.40E-02 |
| 1100 | 6.85E-04 | 2.72E-04 | 2.25E-04 | 2.21E-04 | 2.19E-04 | 0.0232987 | 8.26E-03 | 2.40E-02 |
| 1150 | 6.85E-04 | 2.72E-04 | 2.25E-04 | 2.21E-04 | 2.19E-04 | 0.0232844 | 8.26E-03 | 2.40E-02 |
| 1200 | 6.85E-04 | 2.72E-04 | 2.25E-04 | 2.21E-04 | 2.19E-04 | 0.0232771 | 8.26E-03 | 2.40E-02 |
| 1250 | 6.86E-04 | 2.72E-04 | 2.25E-04 | 2.21E-04 | 2.19E-04 | 0.0232639 | 8.26E-03 | 2.39E-02 |

Tabla 3.1: Resultados de la variación de la temperatura de operación(kilogramos)

| | Ton/año | Ton/año | Ton/año | Ton/año | Ton/año | Ton/año | Ton/año | Ton/año |
|-------------|---------------|---------------|---------------|----------------|-----------------|--------------|---------------|-----------|
| Temperatura | CO2 - gas out | CH4 - gas out | C2H6 -gas out | C3H8 - gas out | C4H10 - gas out | CO2-FLUE GAS | OIL - OIL OUT | CO2 Total |
| 450 | 1.33E-07 | 5.28E-08 | 4.37E-08 | 4.30E-08 | 4.30E-08 | 1744.42 | 1.60E-06 | 1744.42 |
| 500 | 1.69E-05 | 6.69E-06 | 5.53E-06 | 5.45E-06 | 5.39E-06 | 1744.42 | 2.03E-04 | 1744.42 |
| 550 | 8.86E-04 | 3.51E-04 | 2.91E-04 | 2.86E-04 | 2.83E-04 | 1744.38 | 0.01 | 1744.38 |
| 600 | 0.02 | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 1743.30 | 0.29 | 1743.32 |
| 650 | 0.38 | 0.15 | 0.13 | 0.12 | 0.12 | 1726.50 | 4.62 | 1726.88 |
| 700 | 3.39 | 1.35 | 1.11 | 1.10 | 1.08 | 1585.78 | 40.91 | 1589.17 |
| 750 | 11.64 | 4.62 | 3.82 | 3.76 | 3.72 | 1200.39 | 140.28 | 1212.03 |
| 800 | 17.91 | 7.10 | 5.88 | 5.78 | 5.72 | 907.29 | 215.85 | 925.20 |
| 850 | 20.33 | 8.06 | 6.67 | 6.56 | 6.49 | 794.25 | 245.00 | 814.58 |
| 900 | 21.14 | 8.38 | 6.94 | 6.83 | 6.75 | 756.26 | 254.79 | 777.40 |
| 950 | 21.43 | 8.50 | 7.03 | 6.92 | 6.84 | 742.90 | 258.24 | 764.33 |
| 1000 | 21.54 | 8.54 | 7.07 | 6.95 | 6.88 | 737.81 | 259.55 | 759.34 |
| 1050 | 21.58 | 8.56 | 7.08 | 6.97 | 6.89 | 735.69 | 260.10 | 757.28 |
| 1100 | 21.60 | 8.57 | 7.09 | 6.98 | 6.90 | 734.75 | 260.34 | 756.35 |
| 1150 | 21.61 | 8.57 | 7.09 | 6.98 | 6.90 | 734.30 | 260.46 | 755.91 |
| 1200 | 21.62 | 8.57 | 7.09 | 6.98 | 6.90 | 734.07 | 260.51 | 755.68 |
| 1250 | 21.62 | 8.57 | 7.10 | 6.98 | 6.91 | 733.65 | 260.55 | 755.27 |

Tabla 3.2: Resultados de la variación de la temperatura de operación (Toneladas)

Finalmente, en la tabla 3.3 se reportan los flujos de producción a 900 K

| COMPUESTO | UNIDADES | GAS-OUT | OIL-OUT | FLUE-GAS |
|-------------|----------|-----------|------------|----------|
| N2 | Ton/año | 0 | 0 | 8799.569 |
| O2 | Ton/año | 0 | 0 | 2056.552 |
| H2 | Ton/año | 0.5917877 | 0.00030997 | 0 |
| H2O | Ton/año | 15.29295 | 0.5752641 | 141.4611 |
| SO2 | Ton/año | 0 | 0 | 45.07577 |
| H2S | Ton/año | 0.5869871 | 0.00511049 | 0 |
| NH3 | Ton/año | 0.5863673 | 0.0057302 | 0 |
| NO2 | Ton/año | 0 | 0 | 49.34122 |
| CO | Ton/año | 3.371513 | 0.00344504 | 0 |
| CO2 | Ton/año | 21.15653 | 0.0997766 | 756.7749 |
| CH4 | Ton/año | 8.389825 | 0.0179618 | 0 |
| C2H6 | Ton/año | 6.943104 | 0.0436475 | 0 |
| C3H8 | Ton/año | 6.831971 | 0.0955718 | 0 |
| C4H10 | Ton/año | 6.757397 | 0.1701431 | 0 |
| OIL | Ton/año | 27.28504 | 254.9679 | 0 |
| Flujo TOTAL | Ton/año | 97.79347 | 255.9849 | 11848.77 |

Tabla 3.3: Tabla de componentes de interés a 900K

En esta tabla solo se presentan la composición de las corrientes de interés, GAS-OUT es la corriente de salida de Shale gas en la zona de separación. OIL-OUT es la corriente de salida de Shale oil en la zona de separación. Y, finalmente, FLUE-GAS es la corriente de salida de los gases producidos en la pirolisis.

Como se puede ver en la figura 2.22, la fracción que se recircula al reactor de pirolisis varía en función de que temperatura se está operando, para el caso de la temperatura recomendada, ASPEN da un valor de Split de fracción de 0.6787, lo que representa un 67.87% del flujo de salida de la corriente “BUR-SHAL”.

En la tabla 3.4 se condensa las condiciones de operación del reactor de pirolisis:

| | | |
|---------------------------|------------|----------|
| Temperatura de entrada | 900 | K |
| Temperatura de salida | 900 | K |
| Presión de Salida | 101352.932 | N/sqm |
| Fracción vapor de salida | 1 | |
| Duty | 0 | Watt |
| Net Duty | 0 | Watt |
| Volumen de reactor | 0.014158 | m3 |
| Fase Vapor | 0.008495 | m3 |
| Fase líquida | 0 | m3 |
| Fase condensada | 0.005663 | m3 |
| TIEMPOS DE RESIDENCIA DE: | | |
| Reactor | 1.0936 | Segundos |
| Fase Vapor | 0.6586 | Segundos |
| Fase condensada | 118.0487 | Segundos |

Tabla 3.4: Condiciones de operación del reactor de pirolisis

CAPITULO 4

CONCLUSIONES

El proceso se simuló con datos reportados por J.R. Ammer, de shale extraída de New Albany, Ohio, en Estados Unidos.

Cabe mencionar que la temperatura de operación óptima solo es válida para la shale de New Albany y a un flujo de alimentación de 10.89 toneladas por día, ya que shale extraída de otros sitios tiene diferentes composiciones y diferentes tipos de minerales, sin embargo, se puede realizar exactamente el mismo procedimiento explicado en esta tesis, si se cuenta con datos concretos de composición de dicha shale.

El objetivo de crear un modelo de Aspen Plus que pueda simular satisfactoriamente un proceso de producción de Shale Oil y Gas se cumplió. Para el caso de oil shale de México, se necesitan los datos obtenidos a través de análisis de muestras de shale para llenar los campos de información que requiere Aspen Plus ULTANAL, GENANAL y SULFANAL los cuales son: para ULTANAL: un análisis de composición en porcentaje de carbono, hidrógeno, nitrógeno, cloro, azufre y oxígeno tanto del kerogeno, como de una muestra de kerogeno quemado. Para SULFANAL porcentaje de composición de compuestos piríticos, sulfatos y orgánicos, tanto del kerogeno sin procesar como de una muestra de kerogeno quemado. Para GENANAL se requiere un análisis de porcentaje de Agua, Kerogeno y Minerales presentes en una muestra completa de oil shale.

Para el caso particular expuesto en este trabajo, la temperatura de operación recomendada es de 900 K, ya que como se mencionó anteriormente y se puede observar en las gráficas 3.1, 3.2 y 3.3 un aumento de 300 K de temperatura representa un aumento mínimo de 2.24 % en la producción de Shale oil y gas, lo cual se traduce en un gran aumento de costos de operación con un mínimo aumento de ganancia. Además, el reactor deberá tener un volumen de 14.16 litros, un flujo de alimentación de 10.8862 toneladas por día; y una recirculación al reactor de pirolisis del 67.87 % de la corriente sólida de salida de éste mismo.

REFERENCIAS

- [1] J. R. Ammer, *Identification of data gaps found during the development of a zero-order model for a fluidized-bed retort/combustion process*, Technical note submitted to U.S. DOE, Contract: DOE/METC-86/4024. 1986.
- [2] Y. S. O Edenhofer, R Madruga, *Engineering International: the CIGR Ejournal*. 2012.
- [3] “U.S. EIA International Energy Statistics.” <http://www.eia.gov/cfapps/ipdbproject/IEDIndex3.cfm>. Consulta: 2017-04-10.
- [4] P. McKendry, *Energy production from biomass (part 1): Overview of biomass*. Biore-source Technology, 2002.
- [5] N. B. A. B. R Klienberg, T Le Doan, *Green River Oil Shale Pyrolysis:Semi-Open Conditions*. DOI: 10.1021/ef401162p. 2006.
- [6] “San Leon Energy.” <http://www.sanleonenergy.com> <http://www.sanleonenergy.com/operations-and-assets/timahdit-oil-shale-benchtest.aspx>. Consulta: 2017-04-12.
- [7] M. Winter, *Spent Oil Shale use in Earthwork Construction*. 2001.
- [8] R. B. J C Diaz, *Process simulation model for a staged, fluidized-bed oil-shale retort with lift-pipe combustor*, Lawrence Livemore National Laboratory. 1984.

ANEXO A

Código en FORTRAN para la pirólisis de kerogeno

C User Kinetics Subroutine for RCSTR.

```
SUBROUTINE PYROLKIN (SOUT, NSUBS, IDXSUB, ITYPE, NINT,  
2          INT, NREAL, REAL,  IDS, NPO,  
3          NBOPST, NIWORK, IWORK,  NWORK, WORK,  
4          NC,  NR,  STOIC,  RATES, FLUXM,  
5          FLUXS, XCURR, NTCAT,  RATCAT, NTSSAT,  
6          RATSSA, KCALL, KFAIL,  KFLASH, NCOMP,  
7          IDX, Y,  X,  X1,  X2,  
8          NRALL, RATALL, NUSERV,  USERV, NINTR,  
9          INTR, NREALR, REALR,  NIWR, IWR,  
*          NWR,  WR,  NRL,  RATEL, NRV,  
1          RATEV)
```

C-----

C Kerogen pyrolysis is expressed as a single nth-order reaction:

C

C
$$RK = K * FK0 * (FK/FK0)**N$$

C

C Where:

C RK = kerogen reaction rate, kg/m**3 shale-s.

C K = reaction rate, 1/s. In this model, $K = 6.9E10 * EXP(-21790/T)$,

C where T is temperature in kelvin.

C FK0 = original kerogen concentration, kg/m**3 shale.

C FK = kerogen concentration, kg/m**3 shale.

C N = reaction order. N = 1.4 in this model.

C

C

C The subsequent production of each product from kerogen pyrolysis is

C calculated by means of stoichiometric factors:

C

C
$$R_i = F_i * R_K$$

C

C Where:

C F_i = stoichiometric factor of i th product, kg of i th product/kg kerogen.

C R_i = reaction rate of i th product, kg of i th product/m³ shale·s.

C

C

C The F_i for each product used in this model is modified based on the data

C reported by Diaz and Braun:

C

C $F_{H_2} = 0.001$

C $F_{H_2O} = 0.0268$

C $F_{H_2S} = 0.001$

C $F_{NH_3} = 0.001$

C $F_{CO} = 0.0057$

C $F_{CO_2} = 0.0359$

C $F_{CH_4} = 0.0142$

C $F_{C_2H_6} = 0.0118$

C $F_{C_3H_8} = 0.0117$

C $F_{C_4H_{10}} = 0.0117$

C $F_{OIL} = 0.4767$

C $F_{CHAR} = 0.4025$

C-----

IMPLICIT NONE

C

C DECLARE VARIABLES USED IN DIMENSIONING

C

```
INTEGER NSUBS, NINT, NPO, NIWORK, NWORK,  
+ NC, NR, NTCAT, NTSSAT, NCOMP,  
+ NRALL, NUSERV, NINTR, NREALR, NIWR,  
+ NWR
```

C

```
#include "ppexec_user.cmn"  
EQUIVALENCE (RMISS, USER_RUMISS)  
EQUIVALENCE (IMISS, USER_IUMISS)  
#include "dms_ncomp.cmn"  
#include "rxn_rcstrr.cmn"  
#include "rxn_rprops.cmn"  
EQUIVALENCE (TEMP, RPROPS_UTEMP )  
EQUIVALENCE (PRES, RPROPS_UPRES )  
EQUIVALENCE (VFRAC, RPROPS_UVFRAC)  
EQUIVALENCE (BETA, RPROPS_UBETA )  
EQUIVALENCE (VVAP, RPROPS_UVVAP )  
EQUIVALENCE (VLIQ, RPROPS_UVLIQ )  
EQUIVALENCE (VLIQS, RPROPS_UVLIQS)  
EQUIVALENCE (B(1), IB(1) )
```

C

```
#include "pputl_ppglob.cmn"  
#include "dms_maxwrt.cmn"  
#include "dms_plex.cmn"
```

C DECLARE ARGUMENTS

C

```
INTEGER IDXSUB(NSUBS), ITYPE(NSUBS), INT(NINT), IDS(2),  
+ NBOPST(6,NPO), IWORK(NIWORK), IDX(NCOMP), INTR(NINTR),  
+ IWR(NIWR), NREAL, KCALL, KFAIL,
```

+ KFLASH, NRL, NRV, I,
+ IMISS, KDIAG, KV, KER,
+ DMS_IFCMNC, LMW, LMWI

C

REAL*8 SOUT(1), WORK(NWORK), STOIC(NC,NSUBS,NR),
+ RATES(1), FLUXM(1), FLUXS(1), RATCAT(NTCAT),
+ RATSSA(NTSSAT),Y(NCOMP), X(NCOMP), X1(NCOMP),
+ X2(NCOMP)

C

REAL*8 RATALL(NRALL), USERV(NUSERV), REALR(NREALR),
+ WR(NWR), RATEL(1), RATEV(1), XCURR,
+ XMW(1), B(1), TEMP, PRES

C

REAL*8 REAL(NREAL), RMISS, XLEN, DIAM,
+ VFRAC, BETA, VVAP, VLIQ,
+ VLIQS, VMXV, DVMX

C

REAL*8 FACTH2, FACTH2O, FACTH2S, FACTNH3, FACTCO,
+ FACTCO2, FACTCH4, FACTC2H6, FACTC3H8, FACTC4H10,
+ FACTOIL, FACTCHAR, FKO, CKO, T,
+ FK, VBED, VOLR, K, RKEROGEN

C

REAL*8 RH2, RH2O, RH2S, RNH3, RCO,
+ RCO2, RCH4, RC2H6, RC3H8, RC4H10,
+ ROIL, RCHAR

C

C BEGIN EXECUTABLE CODE

C-----

C INPUT DATA

C STOICHIOMETRIC FACTOR FOR EACH PYROLYSIS COMPONENT (KG EACH COMPONENT/KG KEROGEN)

FACTH2 = 0.0010

FACTH2O = 0.0268

FACTH2S = 0.0010

FACTNH3 = 0.0010

FACTCO = 0.0057

FACTCO2 = 0.0359

FACTCH4 = 0.0142

FACTC2H6 = 0.0118

FACTC3H8 = 0.0117

FACTC4H10= 0.0117

FACTOIL = 0.4767

FACTCHAR = 0.4025

C KEROGEN FLOW RATE (KG/S) AND CONCENTRATION (KG/M**3 SHALE) IN ORIGINAL SHALE

FKO = 0.0192

CKO = 323.66

C-----

C RETRIEVE REACTION TEMPERATURE (K) AND LEFT KEROGEN FLOW RATE (KG/S)

T = SOUT(IDXSUB(1)-1+NCOMP_NCC+2)

FK = SOUT(IDXSUB(3)-1+1)

C RETRIEVE VOID FRACTION AND REACTOR VOLUME (M**3)

VBED = RCSTRR_VFRRC

VOLR = RCSTRR_VOLRC

C RETRIVE MOLECULAR WEIGHT OF EACH COMPONENT (KG/KMOL)

LMW = DMS_IFCMNC('MW')

```

DO I = 1, NCOMP_NCC
  LMWI = LMW+I
  XMW(I) = B(LMWI)
END DO

C  TOTAL PYROLYSIS RATE OF KERGOEN (KG KEROGEN/M**3 SHALE/S)
K = 6.9E10*EXP(-21790.0/T)
RKEROGEN = K * CKO * (FK/FKO)**1.4

C  REACTION RATE OF EACH COMPONENT (CONVENTIONAL: KMOL/S;
NONCONVENTIONAL: KG/S)

RH2 = RKEROGEN * FACTH2 / XMW(3) * (1.0-VBED) * VOLR
RH2O = RKEROGEN * FACTH2O / XMW(4) * (1.0-VBED) * VOLR
RH2S = RKEROGEN * FACTH2S / XMW(6) * (1.0-VBED) * VOLR
RNH3 = RKEROGEN * FACTNH3 / XMW(7) * (1.0-VBED) * VOLR
RCO = RKEROGEN * FACTCO / XMW(9) * (1.0-VBED) * VOLR
RCO2 = RKEROGEN * FACTCO2 / XMW(10) * (1.0-VBED) * VOLR
RCH4 = RKEROGEN * FACTCH4 / XMW(11) * (1.0-VBED) * VOLR
RC2H6 = RKEROGEN * FACTC2H6 / XMW(12) * (1.0-VBED) * VOLR
RC3H8 = RKEROGEN * FACTC3H8 / XMW(13) * (1.0-VBED) * VOLR
RC4H10 = RKEROGEN * FACTC4H10 / XMW(14) * (1.0-VBED) * VOLR
ROIL = RKEROGEN * FACTOIL / XMW(15) * (1.0-VBED) * VOLR
RCHAR = RKEROGEN * FACTCHAR * (1.0-VBED) * VOLR
RKEROGEN = -RKEROGEN * (1.0-VBED) * VOLR

C  WRITE(MAXWRT_MAXBUF(1),200) XMW(15)
C 200 FORMAT(1X,"XMW=",F11.5)
C  CALL DMS_WRTTRM(1)
C  INITIALIZE RATES
DO 100 I = 1, NC
  RATES(I) = 0D0

```

100 CONTINUE

C REACTION RATE OF COMPONENTS

C MIXED COMPONENTS

RATES(1) = 0.0D0

RATES(2) = 0.0D0

RATES(3) = RH2

RATES(4) = RH2O

RATES(5) = 0.0D0

RATES(6) = RH2S

RATES(7) = RNH3

RATES(8) = 0.0D0

RATES(9) = RCO

RATES(10) = RCO2

RATES(11) = RCH4

RATES(12) = RC2H6

RATES(13) = RC3H8

RATES(14) = RC4H10

RATES(15) = ROIL

C CISOLID COMPONENTS

RATES(NCOMP_NCC+16) = 0.0D0

RATES(NCOMP_NCC+17) = 0.0D0

RATES(NCOMP_NCC+18) = 0.0D0

RATES(NCOMP_NCC+19) = 0.0D0

RATES(NCOMP_NCC+20) = 0.0D0

RATES(NCOMP_NCC+21) = 0.0D0

RATES(NCOMP_NCC+22) = 0.0D0

RATES(NCOMP_NCC+23) = 0.0D0

RATES(NCOMP_NCC+24) = 0.0D0

RATES(NCOMP_NCC+25) = 0.0D0

RATES(NCOMP_NCC+26) = 0.0D0

C NONCONVENTIONAL COMPONENTS

RATES(NCOMP_NCC*2+1) = RKEROGEN

RATES(NCOMP_NCC*2+2) = RCHAR

RETURN

END