

Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0

Поступила в редакцию 05.04.2024 г.

Принята к публикации 20.05.2024 г.

EDN: TDLUAI

УДК [550.43:547]:543.57.001.891.53

Москаленко И.В.

Научно-образовательный центр инфохимии (НОЦ Инфохимии) Федеральное государственное автономное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский университет ИТМО», Санкт-Петербург, Россия, i.v.m.rostov.yar@gmail.com, ivmoskalenko@itmo.ru

НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ КИНЕТИКИ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ КЕРОГЕНА

Рассмотрены основные приборы и методы для изучения кинетики разложения органического вещества нефтематеринских пород (керогена). Представлены достоинства и недостатки приборов термического анализа (ТГА, ДСК, Rock Eval) и методы получения кинетической информации. Показано, что неправильное определение температуры и механизма реакции приводит к значительным ошибкам при определении энергии активации и предэкспоненциального множителя.

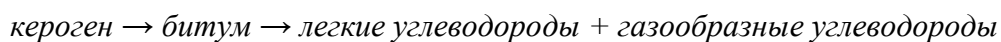
Ключевые слова: кинетика разложения керогена, прибор термического анализа, определение энергии активации, определение предэкспоненциального множителя.

Для цитирования: Москаленко И.В. Некоторые вопросы кинетики термического разложения керогена // Нефтегазовая геология. Теория и практика. - 2024. - Т.19. - №2. - https://www.ngtp.ru/rub/2024/14_2024.html
EDN: TDLUAI

Для бассейнового моделирования необходимо знать информацию о кинетике разложения керогена. К сожалению, в России данные исследования способны провести считанные лаборатории. Данная статья написана, чтобы обсудить минусы и плюсы различных методов термического анализа и пиролиза, а также основные методики расчета и основные методические и технические ошибки.

Кероген представляет собой нерегулярный полимер, нерастворимый в растворителях, состоящий из остатков биологических молекул (жирные кислоты, аминокислоты и т.д.) и продуктов их преобразования. Подвергаясь термическому и/или механохимическому воздействию, кероген разлагается с образованием битума, который в последующем может разложиться до углеводородов [Vandenbroucke, Largeau, 2007].

Разложение керогена можно описать следующей кинетической схемой [Chang et al., 2018]:



С точки зрения формальной кинетики это последовательная реакция, имеющая первый порядок по керогену. Однако, последнее утверждение правильнее доказывать, определяя механизм в каждом конкретном случае. В реальности, как первая, так и вторая стадия

являются совокупностью параллельных реакций. Скорость разложения (W) будет описываться следующим уравнением:

$$W = \frac{dx}{dt} = k \cdot f(x) \quad (1),$$

где x - доля (конверсия) разложившегося керогена (безразмерная величина), t - время (сек), k - константа скорости (размерность зависит от механизма реакции, для первого порядка по керогену сек^{-1}), $f(x)$ – функция, зависящая от механизма реакции, для реакции первого порядка $f(x) = 1-x$. Как видно, уравнение (1) является простейшим дифференциальным уравнением, при этом решить данное уравнение можно при помощи метода разделяющихся переменных:

$$\int_{x_0}^x \frac{dx}{f(x)} = \int_0^t k \cdot dt \quad (2).$$

Принято обозначать функцию $\int \frac{dx}{f(x)}$ как $g(x)$. Для самых распространенных механизмов [Vyazovkin et al., 2011] известны $f(x)$ и $g(x)$ (табл. 1).

Поскольку для изучения кинетики разложения керогена обычно применяют неизотермические методы, константа скорости будет зависеть от температуры по закону Аррениуса:

$$k = A \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (3),$$

где A - предэкспоненциальный множитель (имеет размерность константы скорости), E_a - энергия активации (либо Дж или ккал), R - универсальная газовая постоянная (8,31 Дж/(моль·К) или $1,987 \cdot 10^{-3}$ ккал/(моль·К)), T - температура в кельвинах. Исторически сложилось, что при анализе на приборах типа Rock-Eval в основном используют ккал, а при классическом термическом анализе - кДж. В этом нет принципиальной разницы, но может возникнуть путаница, а иногда и заблуждения. Например, С.М. Астахов «определяет» энергию активации в «ккал/моль», а универсальную газовую постоянную принимает за 8,31 «ккал/(кДж·К)» [Астахов, 2016].

Для определения кинетических параметров (A , E_a) разложения керогена применяют как специализированные инструменты, основанные на регистрации выделившихся углеводов (Rock-Eval, HAWK), так и общепринятые приборы термоанализа (термогравиметрический анализ (ТГА), дифференцирующая сканирующая калориметрия (ДСК)) [Bouamoud et al., 2020; Abu El-Rub, Kujawa, Al-Gharabli, 2020]. Особо стоит отметить применение пирохроматографии (Пиро-ГХ) и термической масс-спектрометрии (ТМС). Строго говоря, все эти методы позволяют изучить только суммарную кинетику последовательной реакции. Для определения констант скорости разложения самого керогена правильнее применять метод электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), который детектирует образующиеся при распаде керогена макрорадикалы [Khasanova et al., 2017].

Все данные методы анализа имеют как свои преимущества, так и недостатки. Так, для ТГА и ДСК есть возможность точно (а главное метрологически корректно) откалибровать температуры, но изменение массы и/или выделение/поглощение тепла может относиться и к разложению минеральной матрицы. Поэтому обычно данные методы применяются для керогена или обескарбоначенных пород, что не дает возможности изучить влияние на кинетику минеральной матрицы.

Таблица 1

Основные кинетические модели неизотермической кинетики

Механизм	Обозначение	$f(x)$	$g(x)$
Первый порядок	F1	$(1-x)$	$-\ln(1-x)$
Второй порядок	F2	$(1-x)^2$	$\frac{1}{1-x} - 1$
Третий порядок	F3	$(1-x)^3$	$(\frac{1}{(1-x)^2} - 1) \cdot 0,5$
Одномерная диффузия	D1	$0,5x$	x^2
Двухмерная диффузия	D2	$[-\ln(1-x)]^{-1}$	$[(1-x)\ln(1-x)] + x$
Трехмерная диффузия	D3	$\frac{3(1-x)^{2/3}}{2(1-(1-x)^{1/3})}$	$-[1-(1-x)^{1/3}]^2$
Ginstling-Brounshtein	D4	$\frac{3}{2}(1-x)^{-2} - 1$	$1 - \frac{2x}{3} - (1-x)^{2/3}$
Контакт на поверхности	R2	$2(1-x)^{1/2}$	$1 - (1-x)^{1/2}$
Контакт в объеме	R3	$3(1-x)^{2/3}$	$1 - (1-x)^{2/3}$
Power law	P2	$2x^{1/2}$	$x^{1/2}$
Power law	P3	$3x^{2/3}$	$x^{1/3}$
Power law	P4	$4x^{3/4}$	$x^{1/4}$
Avarami-Erofe'ye	A2	$2(1-x)[- \ln(1-x)]^{1/2}$	$[- \ln(1-x)]^{1/2}$
Avarami-Erofe'ye	A3	$3(1-x)[- \ln(1-x)]^{2/3}$	$[- \ln(1-x)]^{1/3}$
Avarami-Erofe'ye	A4	$4(1-x)[- \ln(1-x)]^{3/4}$	$[- \ln(1-x)]^{1/4}$

Благодаря применению пламенно-ионизационного детектора (ПИД) для приборов типа Rock-Eval характерна отличная чувствительность к углеводородам. При этом, для данного прибора сложно откалибровать температуру. В литературе 80-90-х гг. прошлого века часто упоминалось об ошибке в определении температуры у ранних приборов Rock-Eval, связанных с неудачным расположением термопары [Behar, Beaumont, Penteado, 2001]. Несмотря на то, что разработчики внесли поправочный коэффициент, калибровка температуры по

единственному стандарту для кинетических исследований кажется недостаточной. В России прибор Rock-Eval 6 в единственном экземпляре состоит в реестре средств измерений и имеет методику поверки [Анализатор горных..., 2018], по которой допустимая ошибка в измерении температуры колеблется $\pm 1,2\%$, приведенная к верхнему пределу измерений (1000°C), что составляет $\pm 12^\circ\text{C}$. При этом, согласно рекомендациям Международной конфедерации термического анализа и калориметрии, ошибка в 1 К может привести к значительной погрешности при вычислении кинетических параметров.

В России наибольшее распространение при исследовании разложения керогена получил прибор НАWK, который штатно оснащен программой Kinetics2015, предназначенной для обработки пирогамм и расчета кинетических параметров различными методами (изоконверсионные методы, n-паралельных реакций). Калибровка по температурам проводится по стандартным образцам горючего сланца Green River на разных скоростях нагрева.

Пиро-хроматография позволяет определить компонентный состав. Стоит заметить, что метод хроматографии не позволяет определять концентрации веществ непрерывно, таким образом, затруднительно сравнивать результаты пиро-ГХ и неизотермических методов. Метод ТМС теоретически может быть лишен всех вышеперечисленных недостатков: калибровку по температурам можно провести по разложению неорганических солей (KMnO_4 , KBrO_3 , KClO_3) и сравнению с данными ТГА для этих солей, нагрев можно сделать непрерывным, а при условии низкой ионизации можно детектировать индивидуальные углеводороды, получая тем самым качественный состав разлагающегося керогена. Однако, к сожалению, данный метод не получил широкого распространения.

Отдельно стоит рассмотреть методы обработки первичных данных. Расчет кинетических параметров описан в рекомендациях Международной конфедерации термического анализа и калориметрии [Vyazovkin et al., 2011, 2014, 2020] и в книге [Burnham, 2017]. Значительный объем данных рекомендаций посвящен изоконверсионным методам. Основная задача данных методов заключается в нахождении энергии активации и предэкспоненциального множителя при закрепленном значении конверсии керогена. Наиболее часто применяются методы Фридмана (Friedman method), KAS (Kissinger, Akahira, and Sunose), OFW (Ozawa, Flynn, Wall) (табл. 2). Эти методы подразумевают изучение образцов на 3-5 скоростях нагрева (D , $^\circ\text{C}/\text{мин}$) и дальнейшую их обработку при фиксированных конверсиях. Для определения энергий активации строятся графики в координатах, указанных в табл. 2. Производная будет равна отношению $\frac{E_a}{R}$, а из отсечения на оси Y можно вычислить предэкспоненциальный множитель (но для этого необходимо установить механизм!).

Таблица 2

Основные изоконверсионные методы

Метод	Уравнение	Y	X
Friedman	$\ln\left(\frac{dx}{dt}\right) = \ln\left(D \cdot \frac{dx}{dT}\right) = \ln[Af(x)] - \frac{E}{RT}$	$\ln\left(D \cdot \frac{dx}{dT}\right)$	$\frac{1}{T}$
KAS	$\ln\left(\frac{D}{T^2}\right) = \ln\left[\frac{AR}{g(x)E}\right] - \frac{E}{RT}$	$\ln\left(\frac{D}{T^2}\right)$	$\frac{1}{T}$
OFW	$\ln(D) = \ln\left[\frac{AR}{g(x)E}\right] - \frac{E}{RT}$	$\ln(D)$	$\frac{1}{T}$
Criado	$y(x) = \frac{f(x)g(x)}{f(0.5)g(0.5)} = \left(\frac{T}{T_{0.5}}\right)^2 \left(\frac{dx/dt}{(dx/dt)_{0.5}}\right)$	$y(x)$	x

Все три метода хорошо известны и описаны, кроме того, все они присутствуют в стандартном программном обеспечении к приборам фирмы Netzsch, а также в дополнительных программах для приборов ТГА или ДСК других фирм. Однако, несмотря на мировое признание, данные методы для изучения кинетики разложения керогена в России практически не применяются [Galukhin et al., 2017]. Обычно изоконверсионные методы используются при исследовании кинетики разложения чистого керогена, углей и сланцев. Зачастую это связано с использованием классического термического анализа, поскольку для данных приборов есть доступное программное обеспечение. Однако изоконверсионные методы применимы и для приборов типа Rock-Eval. Кроме того, метод Criado дает информацию о механизме реакции, что немаловажно для моделирования. Как показывает практика, механизм для разложения природного образца и керогена, полученного из этого же природного образца, может отличаться [Aboulkas, El Harfi, 2008; Kuang et al., 2019]. Однако, многие российские исследователи этим пренебрегают.

Рассмотрим расчет кинетических параметров для образца из скв. Северо-Молоковская (Московская синеклиза), далее СМ4. Образец представлен темно-серым аргиллитом, содержащим незрелый кероген II типа, находящийся на подстадии преобразования ПК₃ (T_{макс} = 422°C по Rock-Eval при D = 25°C/мин). Экспериментальные данные получены методом ТМС. Скорости нагрева выбраны 3, 10 и 30°C/мин (рис. 1).

Для первоначальной обработки исходные данные проинтегрированы и нормированы на максимальное значение интенсивности (рис. 2). Полученный график является зависимостью конверсии от температуры. Проинтегрировав его, получена зависимость $\frac{dx}{dT}$ от температуры (рис. 3). Далее отобраны данные для построения зависимостей, приведенных в табл. 2. Методом Criado установлено, что механизм разложения нефтематеринских пород СМ4 близок к механизмам F1, A2 и A4 (рис. 4), однако обратный расчет скоростей реакции показывает,

что наиболее близким является механизм F1 (рис. 5). На рис. 6 и в табл. 3 представлены расчетные энергии активации и предэкспоненциальные множители для величин конверсии 0,1-0,9. Стоит отметить, что наибольшая ошибка в нахождении E_a и A при низких (0,1-0,2) и высоких (0,9-1) величинах конверсии. Это может быть связано как с ошибками в экспериментальных данных (неудачно обработаны первичные данные), так и сменой механизма [Kuang et al., 2019].

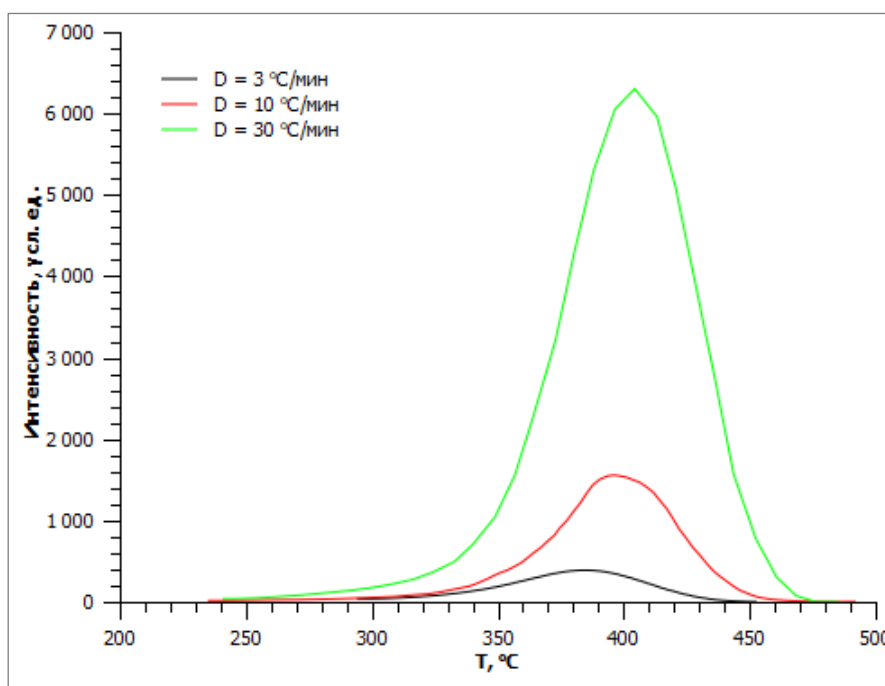


Рис. 1. Графики пиков S₂ образца SM4 при различных скоростях нагрева

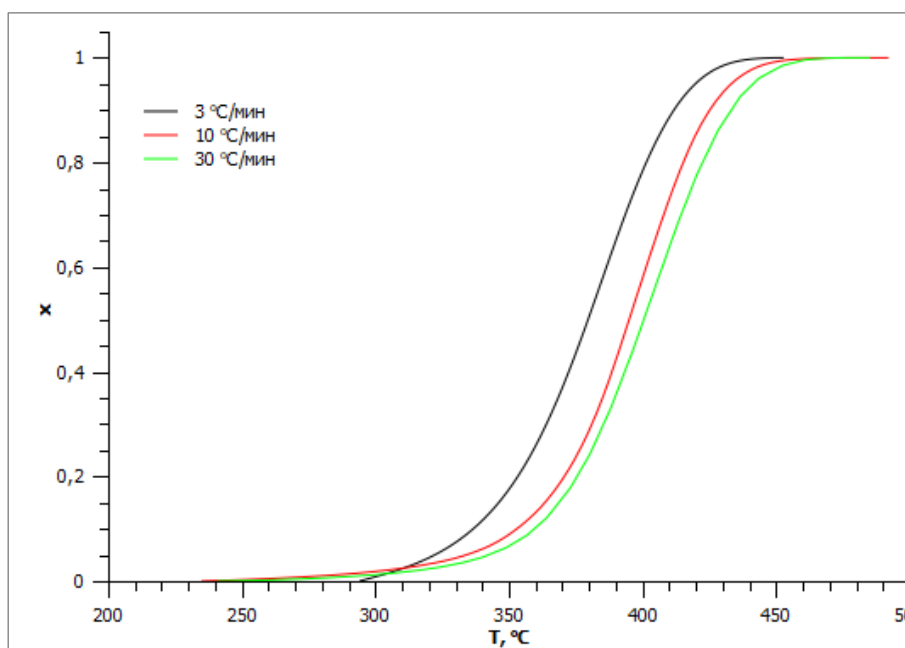


Рис. 2. Кривые зависимости конверсии разложения керогена от температуры для образца SM4

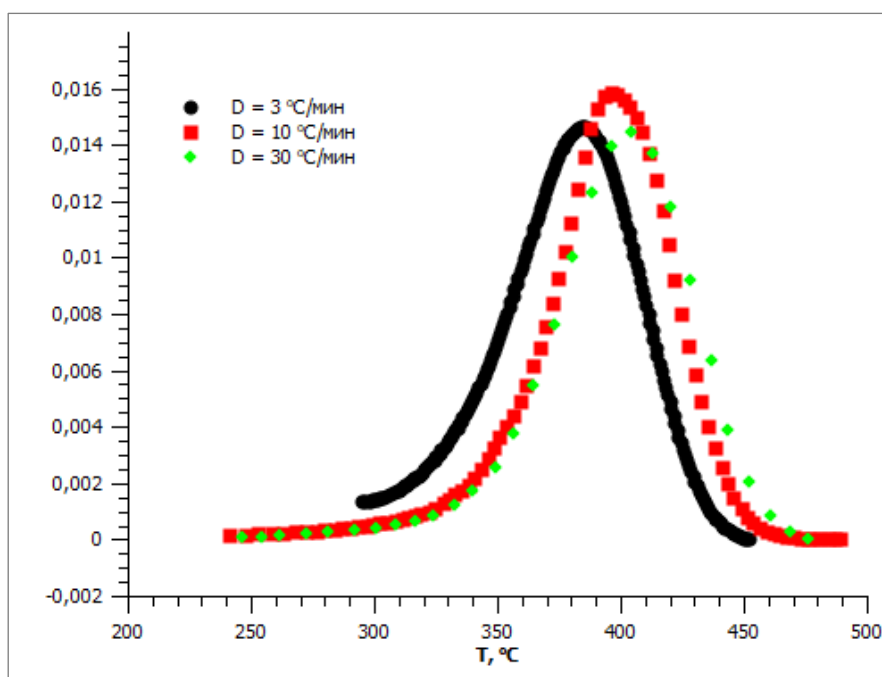


Рис. 3. Кривые зависимости скорости разложения керогена от температуры

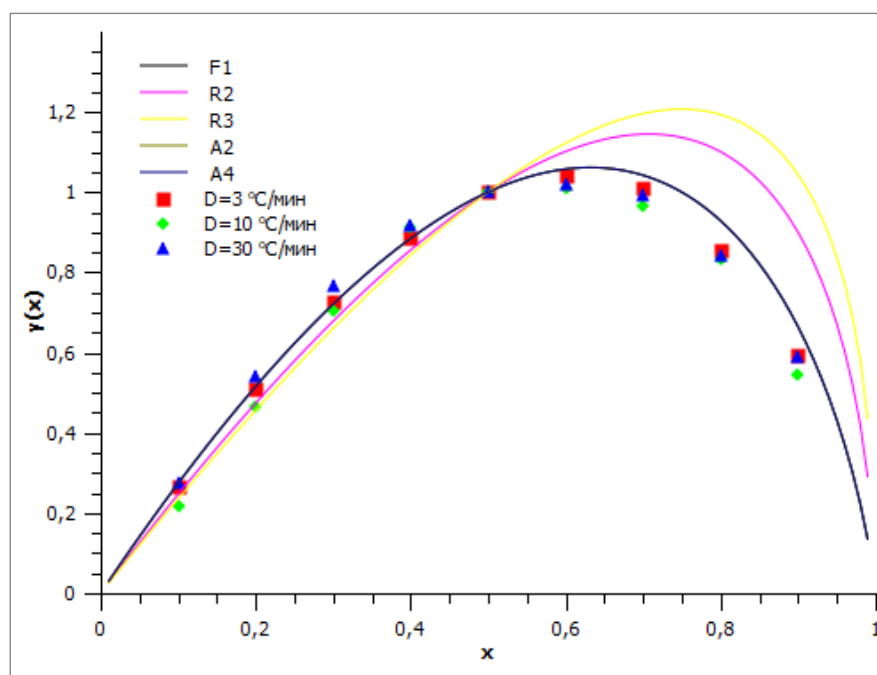


Рис. 4. Теоретические и экспериментальные кривые, обработанные по методу Criado

Предположим, что наш прибор неправильно отображает температуру с некой систематической ошибкой. Рассмотрим случай, когда систематическая ошибка при определении температуры составляет ± 1 , ± 6 , $\pm 12^\circ\text{C}$, при этом скорость реакции осталась прежней. В табл. 4 приведены разница между недостоверной и истинной энергией активации, а также ошибка (в процентах) при определении A . Как видно из таблицы, ошибка в градус будет соответствовать изменению E_a примерно на 1 кДж, но даже при ошибке в 1°C ошибка в

определении A составит около 10%. Другой вид систематической ошибки может возникать, когда калибровка температуры происходит изменением угла наклона номинальной статической характеристики терморпары. Разница в определяемых E_a и A для указанного случая приведена в табл. 5. В данном случае величина ошибки будет зависеть и от конверсии.

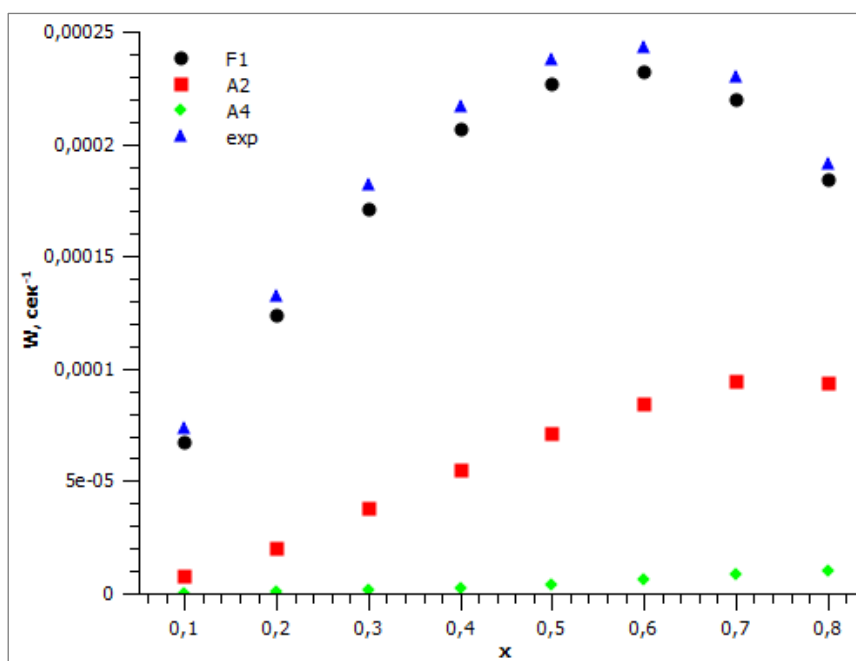


Рис. 5. Диаграмма расчета скорости реакции, вычисленной по методу Friedman E_a и A ($D = 3^\circ\text{C}/\text{мин}$) для различных механизмов

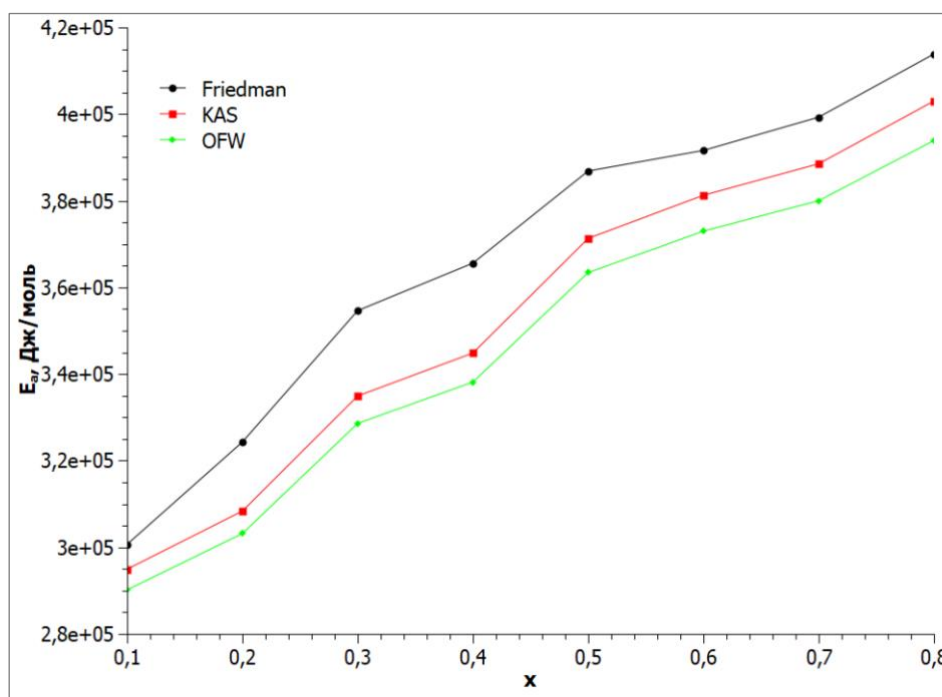


Рис. 6. Графики зависимости энергии активации от конверсии, вычисленные методами Friedman, KAS, OFW

Таблица 3

Значения энергии активаций и предэкспоненциального множителей для СМ4

Friedman			
x	E_a , кДж/моль	A , сек ⁻¹	R^2
0,1	300,68	$1,32 \cdot 10^{22}$	0,89
0,2	324,30	$5,28 \cdot 10^{23}$	0,93
0,3	354,63	$8,95 \cdot 10^{25}$	0,95
0,4	365,59	$4,19 \cdot 10^{26}$	0,96
0,5	386,86	$1,26 \cdot 10^{28}$	0,97
0,6	391,60	$1,86 \cdot 10^{28}$	0,98
0,7	399,29	$4,50 \cdot 10^{28}$	0,99
0,8	413,86	$3,20 \cdot 10^{28}$	0,89
KAS			
0,1	294,95	$2,67 \cdot 10^{18}$	0,95
0,2	308,36	$8,00 \cdot 10^{18}$	0,89
0,3	334,91	$4,87 \cdot 10^{20}$	0,91
0,4	344,84	$1,59 \cdot 10^{21}$	0,92
0,5	371,30	$1,16 \cdot 10^{23}$	0,93
0,6	381,25	$4,36 \cdot 10^{23}$	0,95
0,7	388,52	$1,04 \cdot 10^{24}$	0,97
0,8	403,00	$8,67 \cdot 10^{24}$	0,97
OFW			
0,1	290,17	$1,86 \cdot 10^{21}$	0,95
0,2	303,17	$2,35 \cdot 10^{21}$	0,90
0,3	328,58	$7,47 \cdot 10^{22}$	0,91
0,4	338,14	$1,46 \cdot 10^{23}$	0,92
0,5	363,41	$6,18 \cdot 10^{24}$	0,94
0,6	372,98	$1,40 \cdot 10^{25}$	0,95
0,7	380,00	$1,91 \cdot 10^{25}$	0,96
0,8	393,89	$7,86 \cdot 10^{25}$	0,97

Таблица 5

Значение ошибок при определении энергии активации и предэкспоненциальных множителей (метод Friedman) при задании температуры $T=0,83T_{изм}$

x	$E_a - E_{a(исм)}$, Дж	$(1 - A/A_{исм}) \cdot 100\%$
0,1	-3383,93	-3618,62%
0,2	-4605,83	-3957,24%
0,3	-5684,08	-4933,48%
0,4	-6364,34	-5038,87%
0,5	-7201,42	-5794,52%
0,6	-7719,84	-5598,64%
0,7	-8314,65	-5562,78%
0,8	-9143,88	-5834,68%

Таблица 4

Значение ошибок при определении энергии активации и предэкспоненциальных множителей при систематической ошибке определения температуры

	$E_a - E_{a(учм)}$, Дж			$(I - A/A_{учм}) 100\%$		
	Fridman	KAS	FWO	Fridman	KAS	FWO
<i>T+1</i>						
0,1	971,51	969,43	937,31	-9,88%	-9,68%	-9,68%
0,2	1021,01	987,46	954,45	-10,13%	-9,61%	-9,61%
0,3	1098,29	1053,98	1017,68	-10,75%	-10,13%	-10,13%
0,4	1118,08	1071,45	1034,29	-10,81%	-10,17%	-10,17%
0,5	1169,96	957,46	1099,24	-11,21%	-8,91%	-10,74%
0,6	1172,22	862,14	1116,62	-11,11%	-7,90%	-10,81%
0,7	1182,73	873,15	1125,75	-11,10%	-7,92%	-10,78%
0,8	1211,07	899,31	1152,85	-11,23%	-8,07%	-10,93%
<i>T-1</i>						
0,1	-969,94	-967,84	-935,80	9,00%	8,83%	8,83%
0,2	-1019,40	-985,88	-952,95	9,20%	8,77%	8,77%
0,3	-1096,59	-1052,33	-1016,11	9,71%	9,20%	9,20%
0,4	-1116,37	-1069,78	-1032,71	9,76%	9,23%	9,23%
0,5	-1168,19	-955,99	-1097,58	10,08%	8,18%	9,70%
0,6	-1170,47	-860,83	-1114,95	10,00%	7,32%	9,75%
0,7	-1180,98	-871,83	-1124,09	9,99%	7,34%	9,73%
0,8	-1209,31	-897,97	-1151,17	10,10%	7,47%	9,85%
<i>T+6</i>						
0,1	5852,54	5840,41	5646,54	-76,04%	-74,13%	-74,12%
0,2	6150,10	5948,43	5749,21	-78,46%	-73,46%	-73,46%
0,3	6615,22	6348,71	6129,70	-84,58%	-78,43%	-78,43%
0,4	6734,06	6453,59	6229,40	-85,18%	-78,87%	-78,86%
0,5	7046,25	5766,82	6620,35	-89,19%	-66,94%	-84,46%
0,6	7059,59	5192,57	6724,76	-88,20%	-57,85%	-85,13%
0,7	7122,59	5258,65	6779,49	-88,01%	-58,03%	-84,89%
0,8	7292,98	5415,93	6942,36	-89,39%	-59,35%	-86,30%
<i>T-6</i>						
0,1	-5796,15	-5783,19	-5592,14	43,20%	42,56%	42,56%
0,2	-6092,35	-5891,64	-5695,23	43,96%	42,34%	42,34%
0,3	-6554,10	-6289,13	-6073,07	45,82%	43,95%	43,94%
0,4	-6672,62	-6393,79	-6172,55	46,00%	44,08%	44,08%
0,5	-6982,68	-5713,92	-6560,61	47,14%	40,09%	45,78%
0,6	-6996,54	-5145,27	-6664,70	46,86%	36,64%	45,97%
0,7	-7059,64	-5211,26	-6719,56	46,81%	36,71%	45,90%
0,8	-7229,30	-5367,73	-6881,73	47,20%	37,24%	46,32%
<i>T+12</i>						
0,1	11761,47	11738,04	11347,46	-209,90%	-203,26%	-203,24%
0,2	12357,96	11953,66	11552,41	-218,47%	-200,94%	-200,93%
0,3	13291,55	12756,99	12316,04	-240,69%	-218,42%	-218,41%
0,4	13529,56	12966,98	12515,64	-242,90%	-219,98%	-219,97%
0,5	14156,09	11586,54	13300,45	-257,94%	-178,72%	-240,31%
0,6	14182,23	10432,43	13509,59	-254,18%	-149,22%	-242,77%
0,7	14308,12	10564,69	13618,90	-253,48%	-149,78%	-241,88%
0,8	14649,64	10880,07	13945,35	-258,70%	-153,97%	-247,14%
<i>T-12</i>						
0,1	-11535,91	-11509,16	-11129,90	67,73%	67,00%	67,00%
0,2	-12126,94	-11726,48	-11336,46	68,60%	66,75%	66,75%
0,3	-13047,09	-12518,68	-12089,50	70,65%	68,57%	68,57%
0,4	-13283,80	-12727,78	-12288,27	70,84%	68,73%	68,73%
0,5	-13901,78	-11374,95	-13061,47	72,06%	64,10%	70,60%
0,6	-13930,03	-10243,23	-13269,32	71,77%	59,85%	70,81%
0,7	-14056,32	-10375,12	-13379,20	71,71%	59,94%	70,73%
0,8	-14394,92	-10687,26	-13702,83	72,12%	60,60%	71,18%

Еще одной причиной возникновения ошибки может быть неправильный выбор механизма реакции. Как видно из табл. 2, неправильный выбор механизма повлияет на вычисление предэкспоненциального множителя, а не энергии активации. На рис. 7 представлено отношение $\frac{A}{A_{F1}}$ для метода Friedman (за правильный механизм выбран F1). Изменение предэкспоненциального множителя (а значит и скорости реакции) будет достигать десятков раз для механизмов P2, P3, P4, D2, D3, D4. Для остальных механизмов ошибка составит до 7 раз.

Особо стоит отметить, что предэкспоненциальный множитель так же влияет на скорость реакции. При этом часто сам имеет зависимость от энергии активации следующего вида (рис. 8):

$$\ln A = aE_a + b \quad (3).$$

Это явление в литературных источниках называют кинетический компенсационный эффект [Mianowski, Radko, Siudyga, 2021]. Пренебрегать им не стоит, однако кинетический компенсационный эффект может быть вызван ошибкой при определении температуры и скорости нагрева [Barrie, 2012].

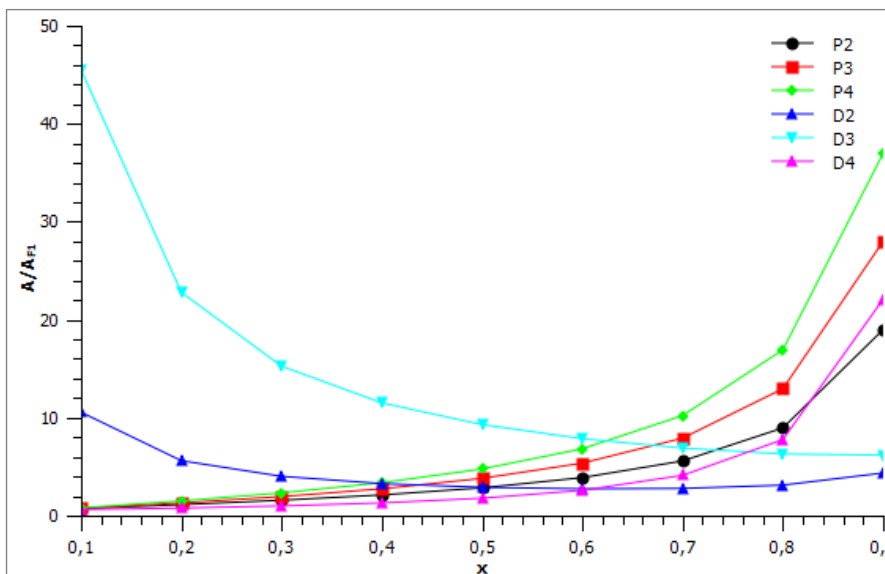
Наибольшее распространение в нефтяной геологии получил метод n-параллельных реакций. В данном методе исходят из предположения, что разложение керогена является совокупностью параллельных химических реакций первого порядка, имеющих различную энергию активации. Тогда, уравнение (1), с учетом скорости нагрева, следует записать как:

$$\frac{dx}{dT} = \sum \frac{A_i}{D} \cdot \exp\left(-\frac{E_i}{RT}\right) \cdot (x_\infty(i) - x_i(T)) \quad (4),$$

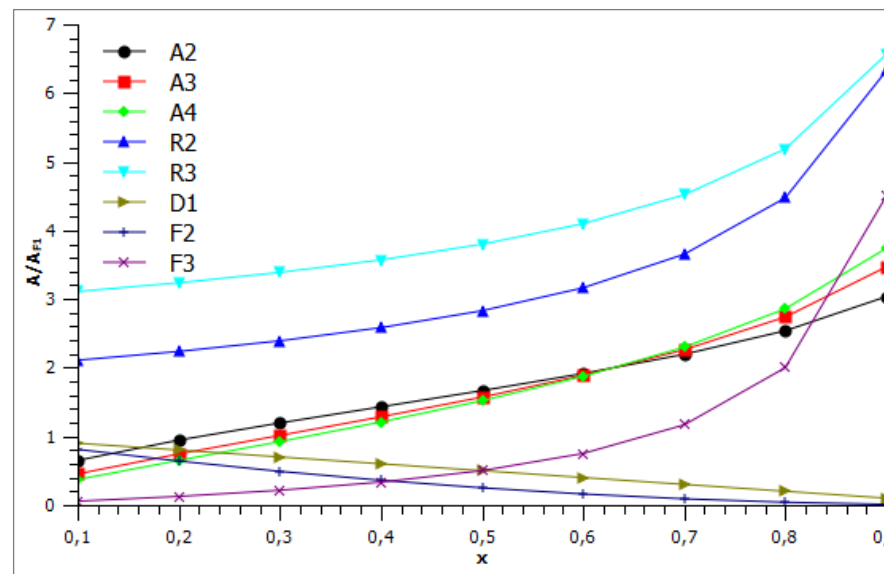
где A_i - предэкспоненциальный множитель i -ой реакции (сек^{-1}), E_i - энергия активации, $x_\infty(i)$ - доля компонента с энергией активации E_i , $x_i(T)$ - выход i -го компонента (конверсия) при температуре T .

Учитывая, что $\sum x_\infty(i) = 1$ и $\sum x_i(T) = x(T)$, а энергия активации выбирается с определенным шагом, в зависимости от требуемой точности. Обычно это величины порядка 4,2 кДж. Кроме того, как показано выше, предэкспоненциальный множитель может зависеть от энергии активации. Зачастую A приравнивают 10^{14} сек^{-1} . Из (4) следует:

$$x(T) = \sum_{i=1}^n x_\infty(i) \cdot \left\{ 1 - \exp\left(-\int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E_i}{RT}\right) + \ln A_i - \ln D\right) dT \right\} \quad (5).$$



А



В

Рис. 7. Зависимость отношения A/A_{F1} , вычисленная по методу Freidman от конверсии

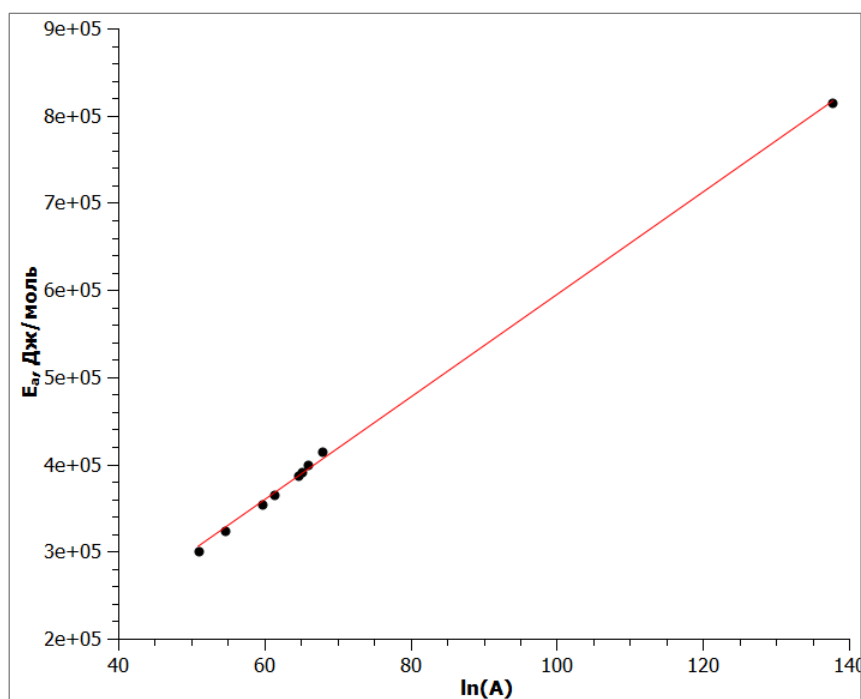


Рис. 8. Зависимость энергии активации от натурального логарифма A , вычисленная по методу Friedman ($\ln A = (5881,7 \pm 143,7)E_a - (34734,5 \pm 8847,1)$, $R^2 = 0,997$)

Имея результаты пиролиза для 3-5 скоростей нагрева, методом наименьших квадратов определяют значение $x_{\infty}(i)$ и строят так называемые кинетические спектры: гистограммы зависимости $x_{\infty}(i)$ от энергии активации. Стоит все же отметить, что в данном случае получается только одно из множества псевдорешений. Энергия активации при этом будет зависеть от выбранного предэкспоненциального множителя [Jarvie, 1991].

Также часто применяют ступенчатый нагрев, с последующим анализом образовавшихся в результате термического разложения керогена веществ. Таким образом, можно получить информацию о компонентном составе выделяющихся веществ (пиро-ГХ) [Leushina et al., 2021] или промежуточных радикалов (ЭПР) [Wang et al., 2016; Khasanova et al., 2017]. Данный способ должен хорошо описываться классическими уравнениями первого порядка (уравнения (1) и (2)), однако стоит учесть:

$$x_i = \frac{\sum C_{i(\text{выд})}}{\sum C_{i(\text{общ})}} \quad (6),$$

где $C_{i(\text{выд})}$ – концентрация выделившегося i -го вещества, $C_{i(\text{общ})}$ – общая концентрация i -го вещества. Решение дифференциального уравнения (1) примет вид:

$$x_i(T) = x_{\infty i}(1 - \exp(-k_i(T) \cdot \Delta t)) \quad (7),$$

где Δt – время протекания реакции. Общий выход реакции будет суммой по всем i -тым, а решение сводится к решению системы линейных уравнений:

$$B \cdot x_{i\infty} = x_i(T) \quad (8),$$

где B – матрица, где элемент $b_{ij} = 1 - \exp(-k_i(T_j) \cdot \Delta t)$, $x_{i\infty}$ – вектор-столбец, где каждый элемент равен доли компонента с энергией активации E_i , $x_i(T_j)$ – вектор-столбец, где каждый элемент выход i -го компонента (конверсия) при температуре T_j . Дальнейшее решение возможно различными методами линейной алгебры (метод Гаусса, метод Крамера).

Главной проблемой двух последних методов является преднамеренный выбор механизма. Хотя, как указано выше, разложение чистого керогена должно происходить преимущественно по механизму первого порядка, в действительности это соблюдается далеко не всегда.

Заключение

1. Для расчета кинетических параметров разложения керогена применяют два основных аналитических метода: ТГА и Rock-Eval. Поскольку первым методом в основном пользуются прикладные химики, а вторым геохимики, до сих пор нет четкого сравнения результатов этих методов. Для изучения кинетики разложения нефтематеринских пород в природной минеральной матрице нужен новый прибор, с четкой метрологически обоснованной методикой калибровки температуры и селективным детектором на углеводороды, например, ТГА-ПИД или ТМС-ПИД.

2. В каждом конкретном случае необходимо доказывать механизм.

3. Существенную ошибку при вычислении энергии активации (практически кратно 1 кДж на 1°C) и предэкспоненциального множителя (десять процентов) вызывает систематическая ошибка в измерении температуры.

4. При использовании неправильного механизма скорость разложения керогена может отличаться от истинной в десятки раз.

Автор выражает признательность сотрудникам Ярославского отделения ФГБУ Росгеолфонд: вед. инженеру Ю.Д. Служиной за проведение кинетического эксперимента, начальнику отдела А.А. Баранову и ведущему геологу О.В. Ледовской за полезную дискуссию.

Литература

Анализатор горных пород Rock-Eval 6. Методика поверки МП 22-251-2018. - Екатеринбург: ФГУП «УНИИМ», 2018. - 12 с.

Астахов С.М. Кинетические спектры реакций преобразования органического вещества нефтегазоматеринских отложений // Нефтегазовая геология. Теория и практика. - 2016. - Т.11. - №1. - http://www.ngtp.ru/rub/1/5_2016.pdf. DOI: [10.17353/2070-5379/5_2016](https://doi.org/10.17353/2070-5379/5_2016)

Aboulkas A., El Harfi K. Study of the kinetics and mechanisms of thermal decomposition of

Moroccan Tarfaya oil shale and its kerogen // *Oil Shale*. - 2008. - Vol. 25. - № 4. - P. 426-443.

Abu El-Rub Z., Kujawa J., Al-Gharabli S. Pyrolysis kinetic parameters of Omari oil shale using thermogravimetric analysis // *Energies*. - 2020. - Vol. 13. - № 16. - P. 4060.

Barrie P.J. The mathematical origins of the kinetic compensation effect: 1. The effect of random experimental errors // *Physical Chemistry Chemical Physics*. - 2012. - Vol. 14. - № 1. - P. 318-326.

Bouamoud R., Moine E.C., Mulongo-Masamba R., El Hamidi A. Halim, M., Arsalane S. Type I kerogen-rich oil shale from the Democratic Republic of the Congo: mineralogical description and pyrolysis kinetics // *Petroleum Science*. - 2020. - Vol. 17. - № 1. - P. 255-267.

Burnham A.K. Global chemical kinetics of fossil fuels. Springer Cham: Springer International Publishing, 2017. - 315 p. DOI: [10.1007/978-3-319-49634-4](https://doi.org/10.1007/978-3-319-49634-4)

Chang Z., Chu M., Zhang C., Bai S., Lin H., Ma L. Influence of inherent mineral matrix on the product yield and characterization from Huadian oil shale pyrolysis // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. - 2018. - Vol. 130. - P. 269-276.

Galukhin A., Gerasimov A., Nikolaev I., Nosov R., Osin Y. Pyrolysis of kerogen of Bazhenov shale: kinetics and influence of inherent pyrite // *Energy & Fuels*. - 2017. - Vol. 31. - № 7. - P. 6777-6781.

Jarvie D.M. Factors affecting Rock-Eval derived kinetic parameters // *Chemical Geology*. - 1991. - Vol. 93. - № 1-2. - P. 79-99.

Khasanova N.M., Gabdrakhmanov D.T., Kayukova G.P., Morozov V.P., Mikhaylova A.N. EPR study of hydrocarbon generation potential of organic-rich Domanik rocks // *Magnetic Resonance in Solids. Electronic Journal*. - 2017. - Vol. 19. - № 1. - 11 pp.

Kuang W., Lu M., Yeboah I., Qian G., Duan X., Yang J., Chen D., Zhou X. A comprehensive kinetics study on non-isothermal pyrolysis of kerogen from Green River oil shale // *Chemical Engineering Journal*. - 2019. - Vol. 377. - P. 120275.

Leushina E., Leushina E., Mikhaylova P., Kozlova E., Polyakov V., Morozov N., Spasennykh M. The effect of organic matter maturity on kinetics and product distribution during kerogen thermal decomposition: the Bazhenov Formation case study // *Journal of Petroleum Science and Engineering*. - 2021. - Vol. 204. - P. 108751.

Mianowski A., Radko T., Siudyga T. Kinetic compensation effect of isoconversional methods // *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*. - 2021. - Vol. 132. - № 1. - P. 37-58.

Vandenbroucke M., Largeau C. Kerogen origin, evolution and structure // *Organic Geochemistry*. - 2007. - Vol. 38. - Issue 5. - P. 719-833.

Vyazovkin S., Burnham A. K., Criado J.M., Pérez-Maqueda L.A., Popescu C., Sbirrazzuoli N. ICTAC Kinetics Committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data // *Thermochim. Acta*. - 2011. - Vol. 520. - № 1-2. - P. 1-19.

Vyazovkin S., Burnham A.K., Favregeon L., Koga N., Moukhina E., Pérez-Maqueda L.A., Sbirrazzuoli N. ICTAC Kinetics Committee recommendations for analysis of multi-step kinetics // *Thermochim. Acta*. - 2020. - Vol. 689. - P. 178597.

Vyazovkin S., Chrissafis K., Di Lorenzo Maria Laura, Koga N., Pijolat M., Roduit B., Sbirrazzuoli N., Sunol J.J. ICTAC Kinetics Committee recommendations for collecting experimental thermal analysis data for kinetic computations // *Thermochim. Acta*. - 2014. - Vol. 590. - P. 1-23.

Wang W., Ma Y., Li S., Shi J., Teng J. Effect of temperature on the EPR properties of oil shale pyrolysates // *Energy & Fuels*. - 2016. - Vol. 30. - № 2. - P. 830-834.

This is an open access article under the CC BY 4.0 license

Received 05.04.2024

Published 20.05.2024

Moskalenko I.V.

Infochemistry Scientific Center (ISC), ITMO University, St. Petersburg,
i.v.m.rostov.yar@gmail.com, ivmoskalenko@itmo.ru

SOME QUESTIONS OF THE KINETICS OF THERMAL DECOMPOSITION OF KEROGEN

This article discusses the main instruments and methods for studying the kinetics of decomposition of organic matter in oil source rocks (kerogen). The advantages and disadvantages of thermal analysis devices (TGA, DSC, Rock-Eval) and methods for obtaining kinetic information are considered. It is shown that an incorrect determination of the temperature and reaction mechanism leads to a colossal error in the determination of the activation energy and the preexponential factor.

Keywords: *kinetics of kerogen decomposition, thermal analysis device, determination of activation energy, determination of pre-exponential factor.*

For citation: Moskalenko I.V. Nekotorye voprosy kinetiki termicheskogo razlozheniya kerogena [Some questions of the kinetics of thermal decomposition of kerogen]. *Neftegazovaya Geologiya. Teoriya i Praktika*, 2024, vol. 19, no. 2, available at: https://www.ngtp.ru/rub/2024/14_2024.html EDN: TDLUAI

References

Aboulkas A., El Harfi K. Study of the Kinetics and mechanisms of thermal decomposition of Moroccan Tarfaya oil shale and its kerogen. *Oil Shale*, 2008, vol. 25, no. 4, pp. 426-443.

Abu El-Rub Z., Kujawa J., Al-Gharabli S. Pyrolysis kinetic parameters of Omari oil shale using thermogravimetric analysis. *Energies*, 2020, vol. 13, no. 16, pp. 4060.

Analizator gornyykh porod Rock-Eval 6. Metodika poverki MP 22-251-2018 [Rock analyzer Rock-Eval 6. Verification procedure MP 22-251-2018]. Ekaterinburg: FSUE "UNIIM", 2018, 12 p. (In Russ.).

Astakhov S.M. Kineticheskie spektry reaktsiy preobrazovaniya organicheskogo veshchestva neftegazomaterinskikh otlozheniy [Chemical kinetics of organic matter transformation of petroleum source rocks]. *Neftegazovaya Geologiya. Teoriya i Praktika*, 2016, vol. 11, no. 1, available at: http://www.ngtp.ru/rub/1/5_2016.pdf. (In Russ.). DOI: [10.17353/2070-5379/5_2016](https://doi.org/10.17353/2070-5379/5_2016)

Barrie P.J. The mathematical origins of the kinetic compensation effect: 1. The effect of random experimental errors. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2012, vol. 14, no. 1, pp. 318-326.

Bouamoud R., Moine E.C., Mulongo-Masamba R., El Hamidi A. Halim, M., Arsalane S. Type I kerogen-rich oil shale from the Democratic Republic of the Congo: mineralogical description and pyrolysis kinetics. *Petroleum Science*, 2020, vol. 17, no. 1, pp. 255-267.

Burnham A.K. *Global chemical kinetics of fossil fuels*. Springer Cham: Springer International Publishing, 2017, 315 p. DOI: [10.1007/978-3-319-49634-4](https://doi.org/10.1007/978-3-319-49634-4)

Chang Z., Chu M., Zhang C., Bai S., Lin H., Ma L. Influence of inherent mineral matrix on the product yield and characterization from Huadian oil shale pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2018, vol. 130, pp. 269-276.

Galukhin A., Gerasimov A., Nikolaev I., Nosov R., Osin Y. Pyrolysis of kerogen of Bazhenov shale: kinetics and influence of inherent pyrite. *Energy & Fuels*, 2017, vol. 31, no. 7, pp. 6777-6781.

Jarvie D.M. Factors affecting Rock-Eval derived kinetic parameters. *Chemical Geology*, 1991, vol. 93, no. 1-2, pp. 79-99.

Khasanova N.M., Gabdrakhmanov D.T., Kayukova G.P., Morozov V.P., Mikhaylova A.N. EPR study of hydrocarbon generation potential of organic-rich Domanik rocks. *Magnetic Resonance in Solids*, 2017, vol. 19, no. 1, 11 pp.

Kuang W., Lu M., Yeboah I., Qian G., Duan X., Yang J., Chen D., Zhou X. A comprehensive

kinetics study on non-isothermal pyrolysis of kerogen from Green River oil shale. *Chemical Engineering Journal*, 2019, vol. 377, pp. 120275.

Leushina E., Leushina E., Mikhaylova P., Kozlova E., Polyakov V., Morozov N., Spasennykh M. The effect of organic matter maturity on kinetics and product distribution during kerogen thermal decomposition: the Bazhenov Formation case study. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2021, vol. 204, pp. 108751.

Mianowski A., Radko T., Siudyga T. Kinetic compensation effect of isoconversional methods. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 2021, vol. 132, no. 1, pp. 37-58.

Vandenbroucke M., Largeau C. Kerogen origin, evolution and structure. *Organic Geochemistry*, 2007, vol. 38, issue 5, pp. 719-833.

Vyazovkin S., Burnham A. K., Criado J. M., Pérez-Maqueda L.A., Popescu C., Sbirrazzuoli N. ICTAC Kinetics Committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data. *Thermochim. Acta*, 2011, vol. 520, no. 1-2, pp. 1-19.

Vyazovkin S., Burnham A.K., Favregeon L., Koga N., Moukhina E., Pérez-Maqueda L.A., Sbirrazzuoli N. ICTAC Kinetics Committee recommendations for analysis of multi-step kinetics. *Thermochim. Acta*, 2020, vol. 689, pp. 178597.

Vyazovkin S., Chrissafis K., Di Lorenzo Maria Laura, Koga N., Pijolat M., Roduit B., Sbirrazzuoli N., Sunol J.J. ICTAC Kinetics Committee recommendations for collecting experimental thermal analysis data for kinetic computations. *Thermochim. Acta*, 2014, vol. 590, pp. 1-23.

Wang W., Ma Y., Li S., Shi J., Teng J. Effect of temperature on the EPR properties of oil shale pyrolysates. *Energy & Fuels*, 2016, vol. 30, no. 2, pp. 830-834.