



Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana  
ISSN: 1405-3322  
sgm\_editorial@geociencias.unam.mx  
Sociedad Geológica Mexicana, A.C.  
México

Santamaría Orozco, Demetrio Marcos; Amezcua Allieri, Myriam Adela; Carrillo Hernández, Teresita de Jesús

Generación de petróleo mediante experimentos de pirólisis: revisión sobre el conocimiento actual

Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana, vol. 61, núm. 3, diciembre, 2009, pp. 353-366

Sociedad Geológica Mexicana, A.C.

Distrito Federal, México

Disponible en: <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=94317423005>

- ▶ Cómo citar el artículo
- ▶ Número completo
- ▶ Más información del artículo
- ▶ Página de la revista en redalyc.org

redalyc.org

Sistema de Información Científica

Red de Revistas Científicas de América Latina, el Caribe, España y Portugal  
Proyecto académico sin fines de lucro, desarrollado bajo la iniciativa de acceso abierto



## Generación de petróleo mediante experimentos de pirólisis: revisión sobre el conocimiento actual

Demetrio Marcos Santamaría Orozco<sup>1</sup>\*, Myriam Adela Amezcua Allieri<sup>1</sup> y  
Teresita de Jesús Carrillo Hernández<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Instituto Mexicano del Petróleo.  
Eje Central Lázaro Cárdenas No. 152,  
Col. San Bartolo Atepehuacan. C. P. 07730. México, D. F.  
\*dsantama@imp.mx

### Resumen

El proceso de generación de hidrocarburos es un tema complejo que involucra diversos aspectos. Los modelos de generación del petróleo han ido cambiando sus enfoques, aunque desde sus inicios se ha supuesto que el petróleo proviene de la transformación de la materia orgánica que se encuentra atrapada en las rocas generadoras. Para simular la formación del petróleo en laboratorio y sus reacciones químicas, se han realizado diversos experimentos de pirólisis en sus distintas modalidades. Sin embargo, las temperaturas y presiones de los experimentos son siempre diferentes a las que ocurren en la naturaleza y, por ende, se deben hacer los ajustes o calibraciones necesarios para estimar la temperatura real a la que ocurrió la generación de los hidrocarburos. Los primeros modelos numéricos de generación ya consideraban que, conforme se incrementaba la temperatura, el kerógeno generaba bitumen y éste generaba aceite y gas. Con el incremento de la temperatura se craqueaban los compuestos complejos de petróleo y ocurría una serie de reacciones paralelas de primer orden a distintas constantes de velocidad. Más tarde, se descubrió que no solamente se generaban hidrocarburos líquidos y gaseosos, sino también pre-coque y coque. La temperatura afectaba fisicoquímicamente al petróleo, y los parámetros cinéticos se obtenían a través de la distribución de las energías de activación con un sólo factor de frecuencia. Las variaciones en la composición de los productos derivados del kerógeno se deben a su composición original y a los procesos de poli-condensación y aromatización. Los modelos utilizaron diferentes fracciones del petróleo, haciendo cada vez más precisos, mediante la consideración de una cinética multicomponente. Los modelos más recientes consideran a las fracciones de saturados y aromáticos, incluyendo a las resinas y asfaltenos. Actualmente se han incluido a los iso- y ciclo-alcanos, así como a los alquil-aromáticos. Los programas computacionales que simulan la generación de hidrocarburos en 1D, 2D y 3D hasta ahora, consideran 14 clases químicas para el modelado multicomponente. Se espera que cada vez sean más las clases químicas que se involucren en los modelos cinéticos y que los resultados sirvan para predecir la calidad y cantidad de hidrocarburos antes de perforar un nuevo pozo y descubrir algún yacimiento.

Palabras clave: generación de petróleo, kerógeno, modelado numérico, cinética composicional, hidrocarburos.

### Abstract

The hydrocarbon generation process is a complex issue that involves several aspects. The petroleum generation models have been changing their approaches, although from the beginning, it has been supposed that the petroleum comes from organic matter transformation that is trapped into the source rocks. To simulate the chemical reactions of petroleum formation at laboratory, they have been carried out several pyrolysis experiments in their different modalities. However, the temperatures and pressures of the lab experiments are always different from those that occur in nature, therefore matches or calibrations are necessary to make the estimation of the real temperature to which each event happened. The first numerical models

of generation considered that, as the temperature increases, the kerogen generated bitumen and this last generated oil and gas. With the increment of temperature, the complex compounds of petroleum were cracked through a series of first order parallel reactions and velocity constants. Later, it was discovered that liquid and gas hydrocarbons were not only generated, but also pre-coke and coke. The temperature affected the physical-chemical properties, and the kinetic parameters were obtained through the distribution of the activation energy and only one frequency factor. The variations in the composition of the kerogen-derived products were due to poli-condensation and aromatization processes. The models began to consider different fractions of the petroleum, and then they became more precise, due to the consideration of multicomponent kinetics. The most recent models consider the saturated and aromatic fractions, including resins and asphaltenes compounds. Recently, models have included the iso and cycloalkanes, as well as the alkyl aromatics. The software that simulates the hydrocarbon generation in 1D, 2D and 3D up to now considers 14 chemical classes for the multicomponent modeling. It is expected that every time there will be more chemical classes that are involved in the kinetic models and their results will be good to predict the quality and quantity of hydrocarbons before drilling a new well and finding a reservoir.

Key words: petroleum generation, kerogen, numerical modeling, compositional kinetics, hydrocarbons.

## 1. Introducción

El petróleo se origina principalmente en las cuencas sedimentarias, especialmente en ambientes donde las condiciones de acumulación y preservación de la materia orgánica son favorables. En los ambientes acuáticos reductores se produce y preserva la mayor cantidad de materia orgánica, la cual consta de los organismos propios del ambiente y de microorganismos degradadores.

La materia orgánica, cuando se llega a preservar en los sedimentos, se convierte en kerógeno<sup>1</sup>. El kerógeno asociado a los sedimentos se va compactando y sepultando a través del tiempo y sufre cambios fisicoquímicos por el aumento de la presión y la temperatura. Cuando las rocas se consolidan y la cantidad de kerógeno contenida en ellas es tal ( $>1\%$  de carbón orgánico total (COT) del peso de la roca) que, si llegase a producir hidrocarburos, éstos puedan alcanzar a llenar rocas almacén. Cuando los almacenes o yacimientos de petróleo, a su vez, son económicamente productoras de petróleo, se convierten en las rocas madre o rocas generadoras. Generalmente, estas rocas están constituidas por sedimentos muy finos laminados y de color oscuro.

En la etapa diagenética, los sedimentos se compactan, consolidan y se convierten en rocas. Posteriormente, durante la etapa catagenética al seguir incrementándose la temperatura y presión, el kerógeno comienza a transformarse en bitumen por procesos de craqueo primario asociados a fenómenos bioquímicos, después se producen hidrocarburos líquidos y, al final de esta etapa, se producen hidrocarburos gaseosos y residuos sólidos.

Cuando los hidrocarburos saturan a la roca generadora,

aumenta el volumen y la presión y es cuando comienzan a ser expulsados de la roca. Estas expulsiones se hacen a través de pulsaciones, y es cuando se inicia la migración primaria. Si los hidrocarburos abandonan la roca generadora, se inicia la migración secundaria, atravesando a otras rocas hasta entramparse en alguna roca almacén, o bien siguen migrando hasta que se dispersan o degradan en la superficie terrestre.

La etapa que comprende desde el inicio hasta el fin de la generación de hidrocarburos por el aumento de las condiciones de presión y temperatura a través del tiempo se denomina "ventana de generación de petróleo", y coincide *grossos modo* con la catagenesis. Sin embargo, los límites de ésta son dependientes de la calidad de cada kerógeno (el cual, a su vez, depende del tipo de materia orgánica precursora), y del grado de madurez alcanzado. De esa manera, los valores de temperatura del inicio de la generación de hidrocarburos líquidos se encuentran entre 65 y 90 °C, mientras que las profundidades pueden variar de 1500 a 4000 m. El fin de la generación de hidrocarburos líquidos ocurre entre 130° y 190°C y a profundidades entre 4000 y 6000 m. Con estas referencias se deduce que este proceso es complejo, multivariado y, por tanto, difícil de describir o simular. Sin embargo, cuando ocurre la generación se producen cambios químicos y físicos en el kerógeno, según las leyes básicas de la química. Además, cada caso de generación depende de muchos factores, lo que origina una gran variedad de aceites crudos almacenados, y esto impacta en el precio de venta de cada uno de ellos, así como en la estrategia a seguir en los períodos de producción.

Por lo anterior, la simulación composicional de la generación de hidrocarburos es un tema crucial y de suma importancia para los nuevos geocientíficos en la etapa inicial de un proyecto exploratorio. A continuación, se aborda el tema de simulación composicional de la generación de hidrocarburos por medio de un análisis exhaustivo del estado actual del conocimiento (técnica) y de las experiencias a lo largo de las últimas décadas. Ello, mediante una síntesis de la evolución de las ideas referentes a los modelos empíricos

<sup>1</sup>Crum Brown en 1912 usó por primera vez la palabra kerógeno (Carruthers *et al.*, 1912). Engler en 1913 describió por primera vez la generación del petróleo a partir del kerógeno como un proceso que involucra dos pasos y al bitumen como un producto intermedio (Engler, 1913). El kerógeno es una macromolécula de cadenas poli-metílicas, constituida básicamente de H y C, así como de N, S, y O, insoluble en solventes orgánicos, y formada durante la concentración de materia orgánica en ambientes sedimentarios que tuvieron excelentes condiciones de acumulación y preservación.

o matemáticos de la generación de hidrocarburos, y de qué forma han sido aplicados en el modelado de cuencas a través de la simulación composicional (cinética multicomponente), para (1) caracterizar el elemento generador del sistema petrolero, (2) disminuir el riesgo exploratorio, o (3) apoyar el incremento de reservas.

## 2. Evolución cronológica de los conceptos y modelos numéricos de la generación del petróleo

La geoquímica orgánica del petróleo es el fruto de un conjunto de ideas y razonamientos sobre el origen de éste, y se ha enfocado básicamente a la parte exploratoria, aunque recientemente se ha diversificado y abarca prácticamente toda la cadena de valor de la industria petrolera, incluso hasta la remediación medioambiental. Esta disciplina inicia "formalmente" en 1959 con el Simposium de Geoquímica del Petróleo en el marco del 5º Congreso Mundial del Petróleo en Nueva York y, cuatro años más tarde, con la Conferencia de Investigación Gordon sobre el Origen del Petróleo.

Tratar de dilucidar los mecanismos de la formación del carbón, aceite y gas se ha convertido en una tarea imprescindible en el proceso exploratorio de hidrocarburos, que involucra varios conceptos de ciencias como la Geología, Química, Física y Biología. Parte de la geoquímica orgánica se encarga del conocimiento profundo del kerógeno y su transformación por medio de análisis y herramientas que simulan lo que ocurre en la naturaleza y los métodos de correlación roca/aceite. Los modelos de formación y migración de hidrocarburos tienen una gran aplicación para las futuras exploraciones en áreas poco conocidas como yacimientos sub-salinos o en aguas profundas.

Las primeras investigaciones sobre el mecanismo de transformación térmica de hidrocarburos las condujo Rice (1931), quien propuso la descomposición térmica de compuestos orgánicos desde el punto de vista de radicales libres. Años más tarde, Voge y Good (1949) establecieron el craqueo térmico y dinámico de las parafinas. En ese entonces no se tenía claro de donde provenía el petróleo atrapado en el subsuelo, y se debatía sobre su origen orgánico o inorgánico. Welte (1965) fue el primero en relacionar al petróleo con las rocas generadoras. Después, Tissot y Espitalié (1975) fueron los pioneros en formular un modelo de craqueo primario usando una simulación matemática que toma en cuenta el incremento térmico de la materia orgánica contenida en las rocas generadoras, teniendo como referencia la evolución de la vitrinita y de la  $T_{\max}^4$  de la pirólisis Rock Eval:

### Kerógeno → Bitumen → Aceite → Gas → Pirobitumen

Por su parte, Lopatin (1977) planteó el modelando de la historia térmica de la cuenca a partir de un índice de tiempo geológico y temperatura (ITT). Waples (1980) integró el ITT de Lopatin a un modelo geológico-geoquímico y determinó

que el inicio de la generación de petróleo comienza a partir de un ITT de 15, la generación máxima ocurre a 75 y el fin termina en un valor cercano a 160. Pelet (1985), por su parte, puso a prueba la confiabilidad de los modelos cinéticos, comparando las predicciones obtenidas con las propiedades de generación de las muestras maduras. La condición que estableció fue que no existan diferencias significativas en las organofacies a lo largo de la serie, y mencionó además que eso se podría lograr con un balance de masas. En el transcurso de la evolución natural de la descomposición del kerógeno, éste se transforma en líquidos y gases, los cuales son continuamente removidos de la roca generadora por fenómenos de expulsión. Sin embargo, la transformación natural del kerógeno a aceite y gas no se puede medir directamente por las pérdidas naturales de peso y, por lo tanto, el contenido de carbono orgánico se desconoce. Pelet (1985) expuso un modelo matemático sobre transformación de la materia orgánica, introduciendo la relación de transformación ( $TR$ ), empleando la siguiente ecuación:

$$TR = 1200 \frac{(HI_o - HI_d)}{HI_o(1200 - HI_d)}$$

donde:

$TR$  = Radio de transformación

$HI_o$  = Índice de hidrógeno de la muestra de referencia inmadura

$HI_d$  = Índice de hidrógeno (mg HC/g COT) de una muestra madura

Varios esquemas algebraicos han sido propuestos para el desempeño de un balance de masas (Cooles *et al.*, 1986; Quigley *et al.*, 1987; Mackenzie y Quigley, 1988; Rullkötter *et al.*, 1988; Pepper, 1991), y todos ellos se han enfocado a la cuantificación de tres grandes procesos: generación, expulsión y acumulación del petróleo a partir de la caracterización de las rocas generadoras.

Cooles *et al.* (1986) elaboraron un modelo claro y sencillo basado en un cambio continuo de la composición del kerógeno (Figura 1). Para el caso de la Relación de Transformación de Pelet (1985), la hipótesis se acerca al concepto de Cooles *et al.* (1986), el cual propone un sistema algebraico para calcular la masa del petróleo maduro formado en rocas generadoras. El sistema aprovecha las mediciones geoquímicas de rutina y una comprensión básica de la conducta de la materia orgánica sedimentaria a temperaturas elevadas y bajo condiciones de laboratorio y/o de subsuelo. Los modelos composicionales simples a partir del craqueo primario del kerógeno fueron diseñados por Espitalié *et al.* (1987), quienes hacen la experimentación y modelado de varias clases de hidrocarburos formados  $C_1$ ,  $C_2-C_5$ ,  $C_6-C_{14}$ ,  $C_{15}+$ . Los modelos cinéticos de formación de aceite y gas se basan en la ecuación de Arrhenius y se calibran numéricamente los experimentos de laboratorio con una extrapolación hacia la cuenca sedimentaria (Ungerer y Pelet, 1987).

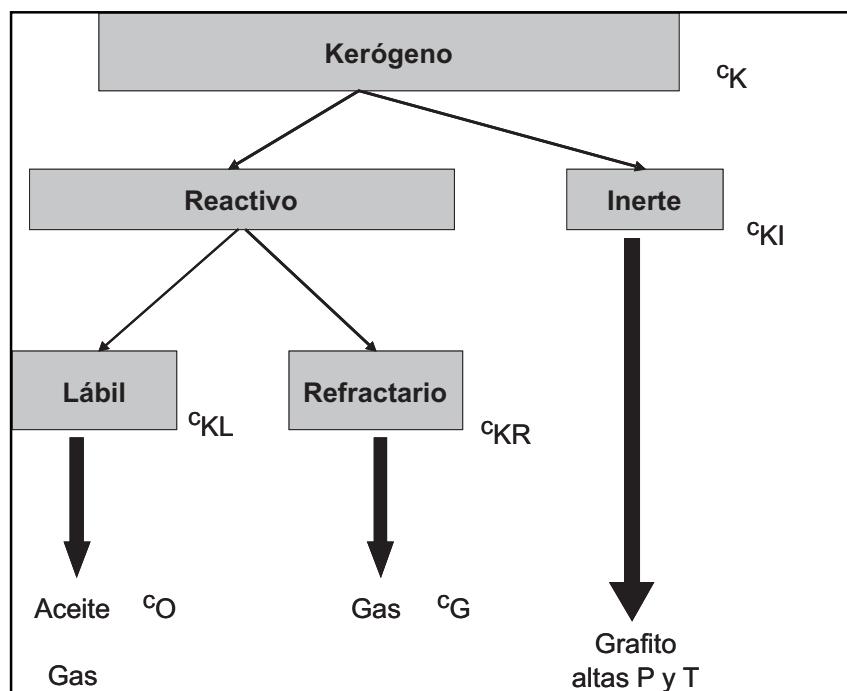


Figura 1. Modelo de generación de gas y aceite propuesto por Coopes et al., (1986)

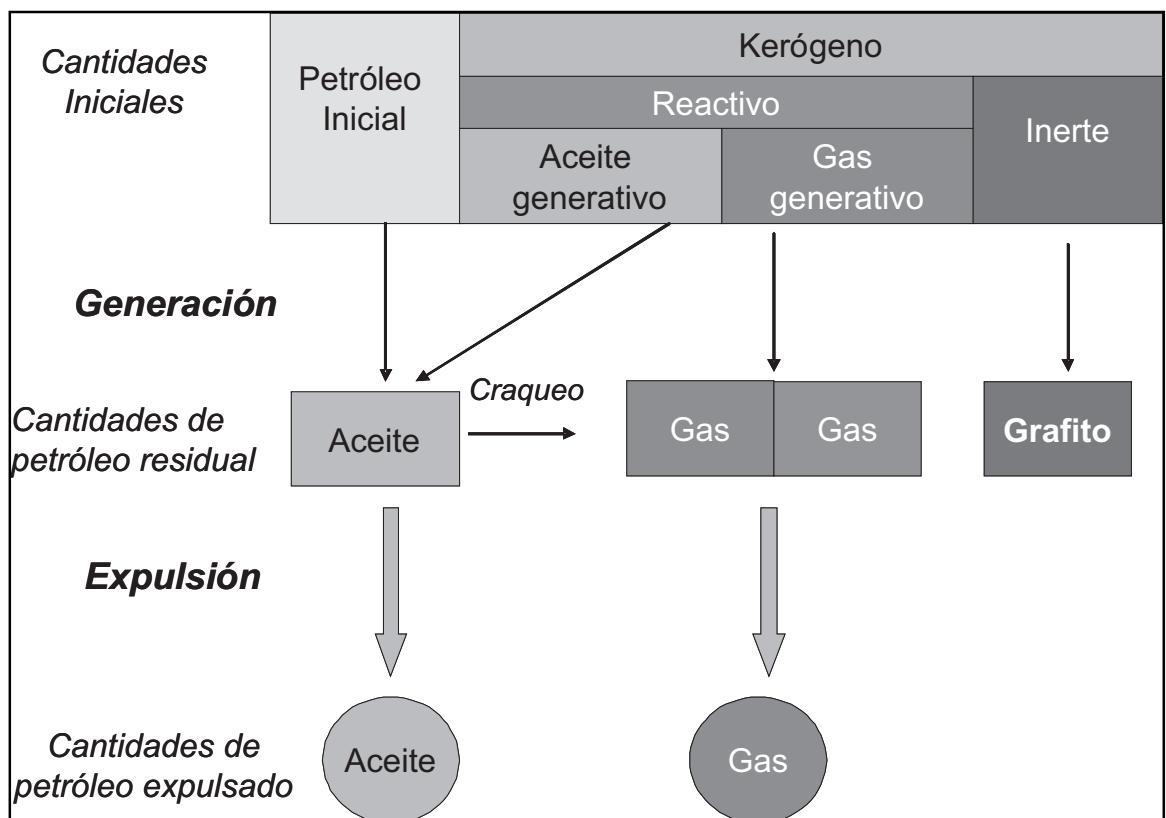


Figura 2. Generación de aceite y gas a partir de la transformación del kerógeno (Tomado de Peper y Corvie, 1995)

$$k(T) = A \cdot e^{-\frac{Ea}{RT}}$$

donde:

$k(T)$ : constante cinética (dependiente de la temperatura)

$A$ : factor pre-exponencial ( $\text{min}^{-1}$ )

$Ea$ : energía de activación (cal/mol)

$R$ : constante universal de los gases (cal/ K mol)

$T$ : temperatura absoluta (K)

$A$  puede estar multiplicada por  $M$ : Potencial de hidrocarburos asignados a cada reacción (mg/g) y dividida por  $r$  tasa de calentamiento (K/min).

Tissot *et al.* (1987) compusieron modelos geodinámicos con historias térmicas y estructurales conectadas. Braun y Burnham (1987) utilizaron un modelo simple de energías de activación usando las reacciones cinéticas de un análisis químico. Quigley y Mackenzie (1988) realizaron varias calibraciones de los modelos cinéticos. Behar y Vandebroucke (1988) encontraron que los modelos de dos fases emplean la Ley de Darcy. Ungerer *et al.* (1988) establecieron un modelado matemático de las interacciones entre el craqueo térmico y la migración en la formación de aceite y gas. Horsfield *et al.* (1989) realizaron una simulación de la maduración del kerógeno a microescala con técnicas nuevas. Braun y Burnham (1990) incluyeron ecuaciones del equilibrio vapor/líquido y comportamiento de fase presión-volumen-temperatura (PVT) en un modelo matemático sobre la formación, destrucción y expulsión del petróleo. Estos mismos autores compararon los modelos termodinámicos detallados de formación, destrucción y expulsión entre rocas marinas y lacustres. Dueppenbecker y Horsfield (1990) realizaron la primera predicción del tipo de aceite utilizando un modelo cinético basado en la información de la composición del petróleo. Ungerer (1990) hizo una revisión de los avances en modelos y creó un modelo cinético de la formación y expulsión de petróleo, que involucra una serie o una distribución continua de reacciones paralelas. Este autor complementó los modelos con un modelado integrado bidimensional usando transferencia de calor, flujo de fluidos, así como conceptos de generación y migración de hidrocarburos. Behar *et al.* (1992) presentaron un modelo cinético del kerógeno y aceite a través de simulación experimental en sistema cerrado. Horsfield *et al.* (1992) implantaron un modelo cinético composicional usando pirólisis en sistema cerrado a temperatura programada y la conversión del aceite a gas en el yacimiento. La principal aportación de Schenck y Horsfield (1993) es el modelado cinético no-isotérmico. Pepper y Corvi (1995) revisaron los modelos cinéticos simples de generación total del petróleo usados para predecir la sincronía y la tasa de generación y modificaron el modelo de Coopes *et al.* (1986), proponiendo que el kerógeno puede ser reactivo o inerte. Similarmente, las cinéticas globales de Pepper y Corvi (1995) están basadas tanto en datos de campo como de laboratorio para las colecciones de rocas generadoras que representan cinco organofacies genéricas

con distintos ambientes de depósito y edades estratigráficas (Figura 2). Burnham *et al.* (1995) expresaron que el modelado de reacciones paralelas asume un sólo factor de frecuencia para todas las energías de activación en experimentos de hidropirólisis. Behar *et al.* (1995) examinaron el modelo de generación de carbones y kerógenos marinos por medio de simulación experimental. Burnham *et al.* (1996) publicaron un modelo cinético apropiado para kerógenos tipo II. Schenk *et al.* (1997) revelaron los límites espaciales y temporales de la generación del petróleo en una cuenca sedimentaria y los asociaron con el modelado de cuencas. Behar *et al.* (1997) compararon la maduración artificial de varios kerógenos representativos de los principales tipos de materia orgánica (tipo I, II, II-S y III) a partir de experimentos de anhidro-pirólisis en sistemas abierto y cerrado. Los compuestos generados fueron fraccionados de acuerdo a su estabilidad térmica en seis clases de compuestos químicos:  $C_1$ ,  $C_2$ - $C_5$ ,  $C_6$ - $C_{14}$ ,  $C_{15+}$  saturados,  $C_{15+}$  aromáticos y resinas y asfaltenos o compuestos NSO: estos últimos incluyen resinas y asfaltenos. Horsfield *et al.* (1998) construyeron los modelos cinéticos composicionales y realizaron en ellos simulaciones de presión, volumen y temperatura (PVT). Schenk y Horsfield (1998) detallaron modelos cinéticos composicionales y simuladores PVT, y realizaron la unión conveniente entre experimentos en sistema cerrado y modelado cinético no-isotérmico, donde coinciden las fases de reacción del laboratorio con las de la naturaleza, al comparar los resultados de laboratorio con series naturalmente maduradas. Burnham y Braun (1999) describieron modelos de reactividad distribuida más versátiles, con una distribución de energía de activación discreta, y propusieron un modelo que provee mayor exactitud para las etapas inicial y final de la reacción. Vandebroucke *et al.* (1999) detallaron los modelos cinéticos basados en compuestos de clases químicas, usando modelos de varios compuestos que incluyen estudios específicos de compuestos NSOs de diferentes tipos de roca generadora, y un nuevo esquema de craqueo secundario y cinética multicomponente, que es lo necesario cuando se usan altas presiones y temperaturas. Santamaría (2000) desarrolló un modelo de balance de masas composicional que utiliza datos de pirólisis con cromatografía de gases (PyGC) de una serie naturalmente madurada y de experimentos de madurez artificial mediante Micro Scale Sealed Vessel (MSSV) de la muestra menos madura. Dieckmann *et al.* (2000) introducen modelos cinéticos de reacción paralela, los cuales dependen de las tasas de calentamiento, que pueden ser aplicados para la formación de hidrocarburos totales y la formación de rangos de ebullición, también en la predicción de la relación aceite/gas. Di Primio *et al.* (2000) plantearon un modelado cinético de la generación de hidrocarburos totales a partir de la cinética de los asfaltenos y, para verificar su hipótesis, compararon los resultados con los obtenidos por Santamaría (2000), quien obtuvo la cinética a partir de kerógenos. Horsfield *et al.* (2001) desarrollaron un modelo de balance de masas composicional para la predicción de la composición del petróleo, usando

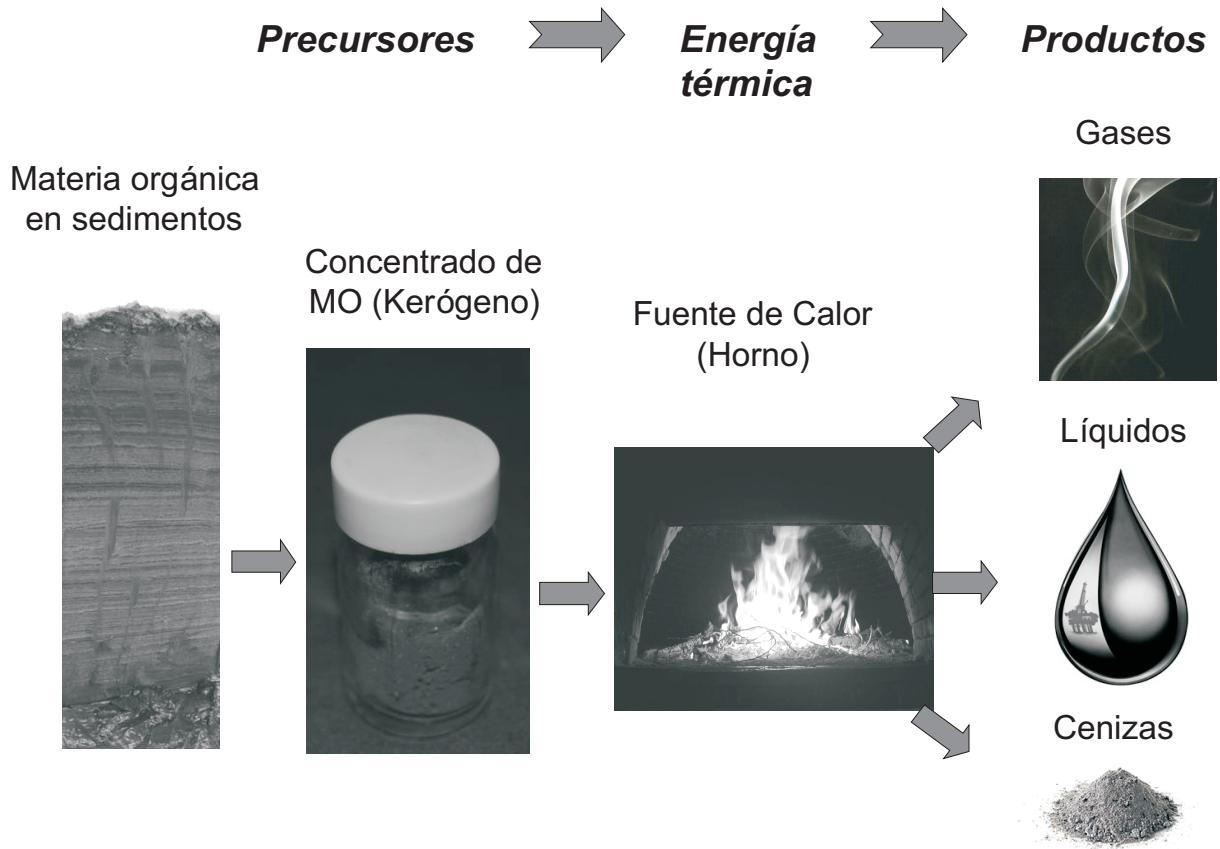


Figura 3. Proceso progresivo de generación del petróleo

MSSV acoplada a modelos cinéticos y de presión, volumen y temperatura (PVT). Killops *et al.* (2002) demostraron que en el modelado de generación a partir de carbón los re-arreglos estructurales tienen implicaciones importantes para la cinética. Santamaría y Horsfield (2003) detallaron el modelo basado en el balance de masa y comparan resultados de la relación aceite/gas entre los experimentos de pirólisis en el MSSV, que proporcionan el acumulativo y los datos de boca de pozo, utilizando la relación de transformación. Schenk y Dieckmann (2004) mostraron un desplazamiento de las Tmax en su modelo de generación y propusieron que éstas disminuyen sistemáticamente con el incremento de la velocidad de calentamiento. Di Primio y Skeie (2004) desarrollaron un modelo cinético composicional para predecir la evolución de la generación de hidrocarburos a través del proceso de generación primaria y craqueo secundario, el comportamiento PVT y la cinética multicomponente. Dieckmann (2005) desarrolló el modelado de formación de petróleo a partir de rocas generadoras heterogéneas, mostrando la influencia de los factores de frecuencia sobre la distribución de las energías de activación y la predicción

geológica. Di Primio y Horsfield (2006) plantearon modelos cinéticos de generación del petróleo total desarrollados a partir de esquemas de cinética composicional capaces de predecir el comportamiento de fase del petróleo natural para diferentes tipos de organofacies. Peters *et al.* (2006) realizaron una revisión de los modelos numéricos de la generación del petróleo y evaluaron la incertidumbre cinética. Finalmente Behar *et al.* (2008) presentaron modelos de generación con nuevos esquemas cinéticos composicionales de los mecanismos de craqueo del aceite. Las investigaciones fueron enfocadas sobre la estabilidad de las clases químicas pesadas, tales como saturados  $C_{14+}$ , aromáticos  $C_{14+}$ , y las fracciones polares (resinas + asfaltenos).

### 3. Régimen termal en las cuencas sedimentarias y modelado de la formación del petróleo

En una cuenca sedimentaria la temperatura varía como una función de la profundidad (en promedio, a razón de  $30^{\circ}\text{C}/\text{km}$ , pero en un intervalo de  $10^{\circ}$  a  $50^{\circ}\text{C}/\text{km}$ , dependiendo del tipo de cuenca, el ambiente tectónico relacionado

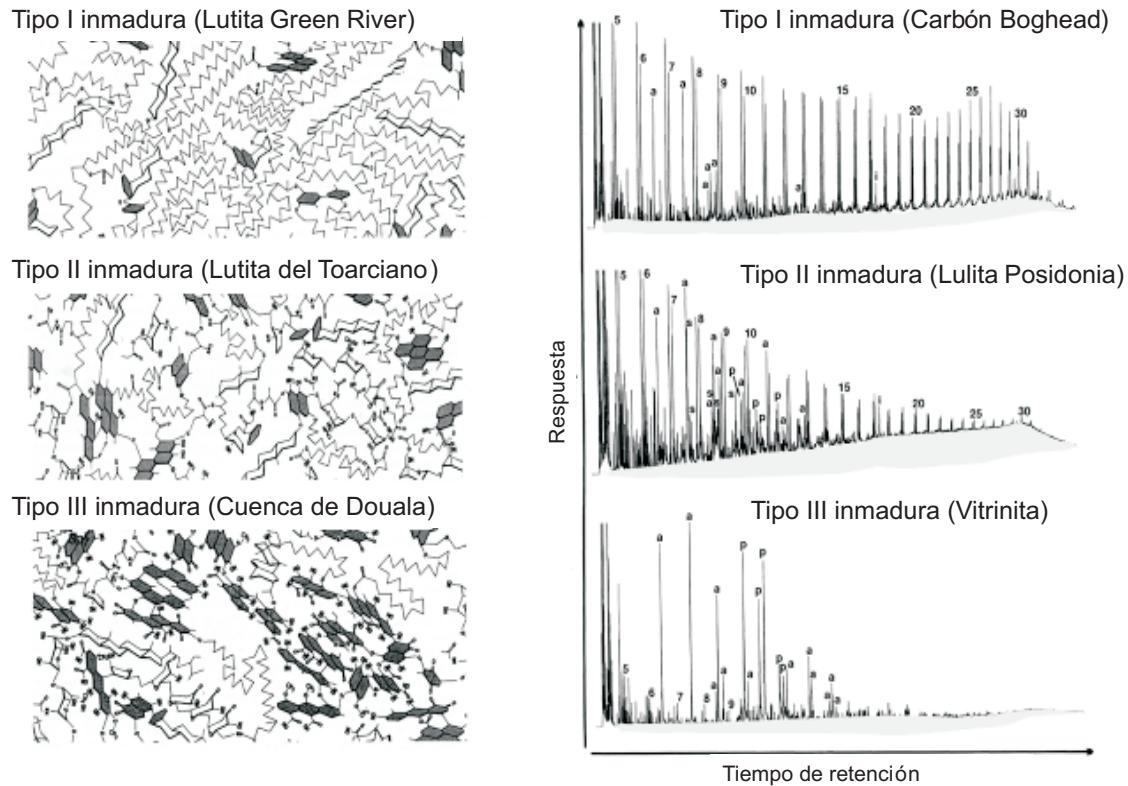


Figura 4. Tipos de kerógenos de acuerdo al ambiente de depósito original y al contenido de materia orgánica propia de cada ambiente (Tomada de Vandebroucke, 2003).

y de los períodos históricos de cada cuenca), la cual varía por sí misma como una función de tiempo, y cada una de las capas sedimentarias tiene una historia termal diferente. Sin embargo, éstas casi nunca exceden los 200°C, indicando que el petróleo se forma a menores temperaturas (Allen y Allen, 1990).

A través del análisis del conocimiento actual sobre la generación del petróleo, se pueden resaltar tres premisas básicas (Figura 3):

1. El petróleo es un derivado de la materia orgánica (kerógeno) contenida en las rocas sedimentarias.

2. Los modelos numéricos de generación del petróleo están gobernados por las leyes básicas de la cinética química.

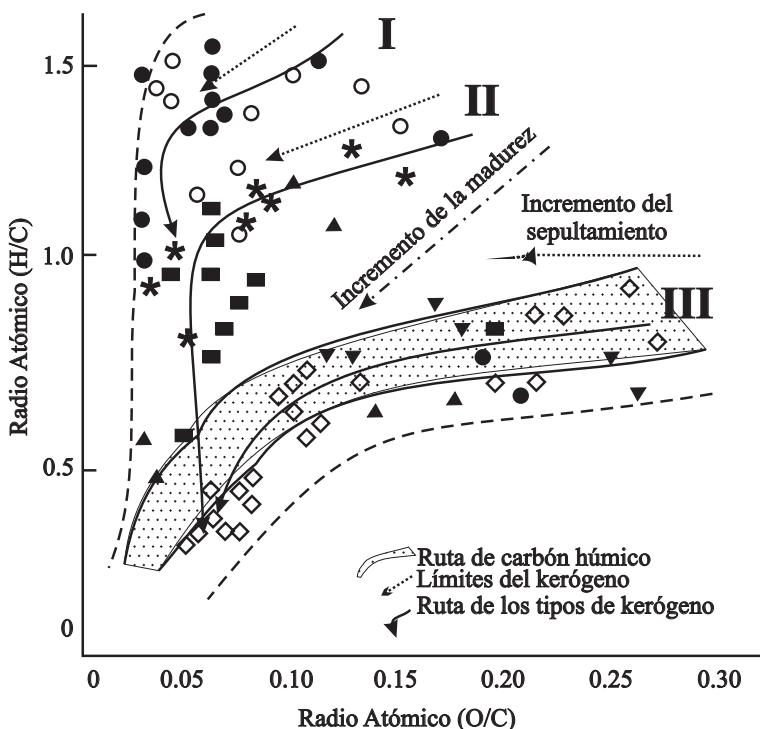
3. El factor más importante en la generación de hidrocarburos es la temperatura.

El kerógeno es un residuo orgánico contenido en una roca sedimentaria que es formado por la concentración de materia orgánica al final de la etapa diagenética. La riqueza orgánica de las rocas se origina en ambientes sedimentarios que tuvieron condiciones apropiadas para la acumulación y preservación de ésta. Las variaciones en composición del kerógeno están influenciadas por: (1) el tipo de materia orgánica original o facies orgánicas donde fue depositada

(Figura 4), y (2) por la temperatura y su grado de madurez que haya alcanzado la roca a través del tiempo en la cuenca sedimentaria (Figura 5) y por los procesos de alteración biofísicoquímicos (biodegradación, erosión, intemperismo, etc.), a los que se haya sometido la roca.

Son varios los parámetros que hay que evaluar para estimar la generación, expulsión, migración y acumulación de hidrocarburos en una cuenca petrolera. La probabilidad de que haya una carga efectiva de petróleo (aceite o gas, Figura 6) depende de:

1. El tipo, calidad y grado de madurez de una roca generadora.
2. Los tipos de hidrocarburos generados (líquidos o gaseosos).
3. El volumen de la roca generadora junto con el área de drenado.
4. Los tiempos de inicio y fin de la migración del aceite.
5. Los tiempos de inicio y fin de la migración del gas.
6. El área de drenado y posibles rutas de migración.
7. La relación de llenado y fugado.
8. La evaluación de la fase del yacimiento.
9. La evaluación de la alteración de los hidrocarburos almacenados.



Tipo	Edad y/o formación	Cuenca, país	Símbolo
I	Río Green (Paleoceno-Eoceno) Kerógeno algal ( <i>Botryococcus</i> )	Uinta, Utah, EUA	● ○
II	Toarciano bajo Lutitas Lutitas biluminosas	París, Francia; Alemania Sahara, Argelia y Libia	* ■
III	Cretácico Superior Lutitas del grupo Mannville Lutitas del grupo Mannville (Mc Iver 1967)	Douala, Camerún Alberta, Canadá Alberta Canadá	◊ ▲ ▼

Figura 5. Diagrama de Van Krevelen con los cambios composicionales en el kerógeno producto del incremento de esfuerzo térmico (Modificada de Vandenbroucke, 2003).

Particularmente, la caracterización de las rocas generadoras sirve para hacer un modelado de generación del petróleo. Para describir a una roca generadora se realizan análisis en el laboratorio sobre la cantidad de materia orgánica contenida en ella (cálculo del Carbono Orgánico Total, COT), y el tipo de materia orgánica que contienen (determinación del Índice de Hidrógeno, IH). Además, un análisis de pirólisis Rock-Eval permite obtener sus parámetros cinéticos. La cinética multicomponente (Figura 7) es la sumatoria de todas las reacciones de los compuestos que forman el kerógeno (Figura 7-1) e incluye varias mediciones (Figura 7-2). Cuanto menores sean las tasas de calentamiento, más se acercarán a las tasas en condiciones geológicas naturales. Para el caso de otros simuladores de generación de aceite se utilizan actualmente 14 clases químicas (Tabla 1).

Se espera que cada vez sean más las clases químicas que se involucren en los modelos cinéticos y que los resultados sirvan para predecir la calidad y cantidad de hidrocarburos antes de perforar un nuevo yacimiento.

#### 4. Discusión

Las teorías sobre la formación de petróleo han ido evolucionando a través del tiempo. La sencillez de los primeros modelos de generación se observa en las primeras aproximaciones de la década de la década de 1970, basadas en la ecuación de Arrhenius (con craqueos primarios simples) o en el índice tiempo-temperatura (que fue obtenido de forma empírica). Con el transcurrir de los años y la evolución de ideas, los conceptos fueron cambiando, introduciéndose

## Cinética de la Generación de Hidrocarburos

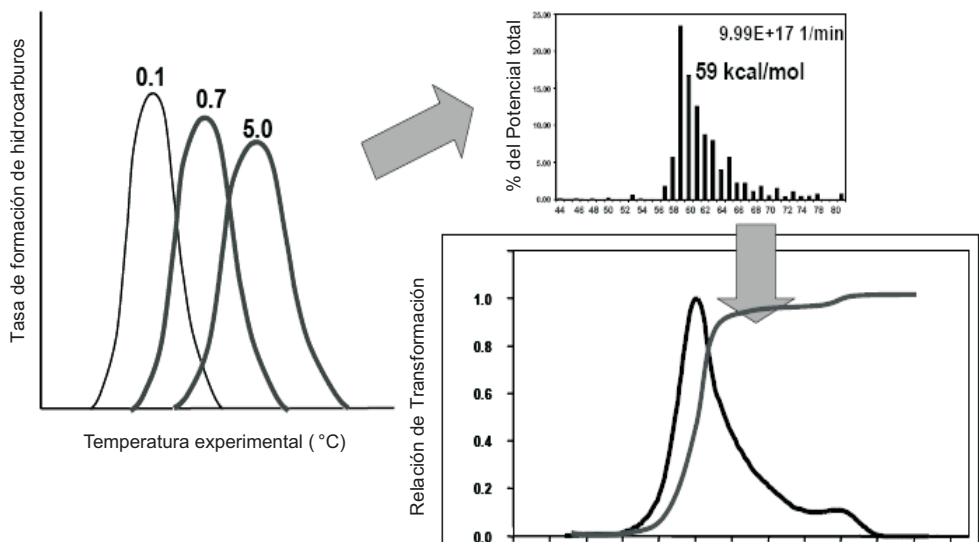


Figura 6. Modelo esquemático de la obtención de los parámetros cinéticos de una muestra de kerógeno inmadura al producir los hidrocarburos, por incremento de la temperatura en condiciones de laboratorio (Modificada de di Primio y Horsfield, 2006).

conceptos de balance de masas y modelos algebraicos. Los análisis geoquímicos se hicieron cada vez más precisos y se sintetizaron nuevos compuestos, determinándose además sus parámetros cinéticos. Con esos nuevos elementos se integraron los recientes modelos de generación al modelado de cuencas, y no fue sino hasta los primeros años del siglo XXI cuando se desarrollaron complejos y sofisticados programas de cómputo que toman en consideración gran cantidad de parámetros, tales como energías de activación, contenido de carbono orgánico, litología, etc. Así, el modelado de cuencas integra a los modelos de migración y llenado de yacimientos. Sin embargo, la esencia de estos modelos no se basa únicamente en los algoritmos matemáticos o en la evolución de la tecnología y en los programas de cómputo, sino también en el tipo de muestras de roca o aceite, o bien en las series naturales a estudiar. Para simular la generación de petróleo es necesario contar con una secuencia ideal, a fin de que los resultados del laboratorio sean comparables con los de la naturaleza. Esto significa que no deben de haber marcadas variaciones en las facies orgánicas, que deben de permanecer casi idénticas en una gran extensión geográfica y abarcar todo o casi todo el rango de madurez. Además, los especialistas, basados en su experiencia, deben ubicar cual es el contexto geológico más apropiado. Por lo tanto, los precursores orgánicos definen la cinética y composición primaria del petróleo. Por ejemplo, el kerógeno tipo I se origina a partir de material orgánico de tipo algáceo,

depositado en ambientes lagunares continentales; está constituido esencialmente por alginitas, leptinitas y exinitas y produce hidrocarburos ricos en ceras y compuestos saturados. Ejemplo de estos kerógenos son los derivados de la Formación Green River en EUA, así como los kerógenos de la Formación Honyanchi de la Cuenca Junggar en China, entre otros.

El kerógeno tipo II se caracteriza por que sus organismos son de origen marino y su textura sapropélica con escasos aportes de material terrígeno, depositados mayoritariamente en ambientes de plataforma continental, ya sea somera o profunda, y está constituido por alginitas, esporinitas, cutinitas, polen y exinitas. En etapas tempranas de madurez, el kerógeno tipo II comienza a generar aceites parafínicos pobres en ceras y ricos en naftenos, mientras que en etapas avanzadas de madurez genera aceites ricos en aromáticos y mayores cantidades de gases. Ejemplos de este tipo de kerógeno son las lutitas liásicas de la Cuenca de París, del norte de Francia, las rocas de la Formación Duvernay de la Cuenca de Alberta, del oeste de Canadá, las lutitas del Toarciano del sinclinal Hils de la Cuenca de Sajonia del Sur, del norte de Alemania, las rocas del Jurásico Superior de la Formación Draupne del Graben del Vikingo del Mar del Norte, las rocas del tithonianas de la Sonda de Campeche, del sur de México y muchas otras más.

El kerógeno tipo III está representado por material orgánico húmico de origen primordialmente continental

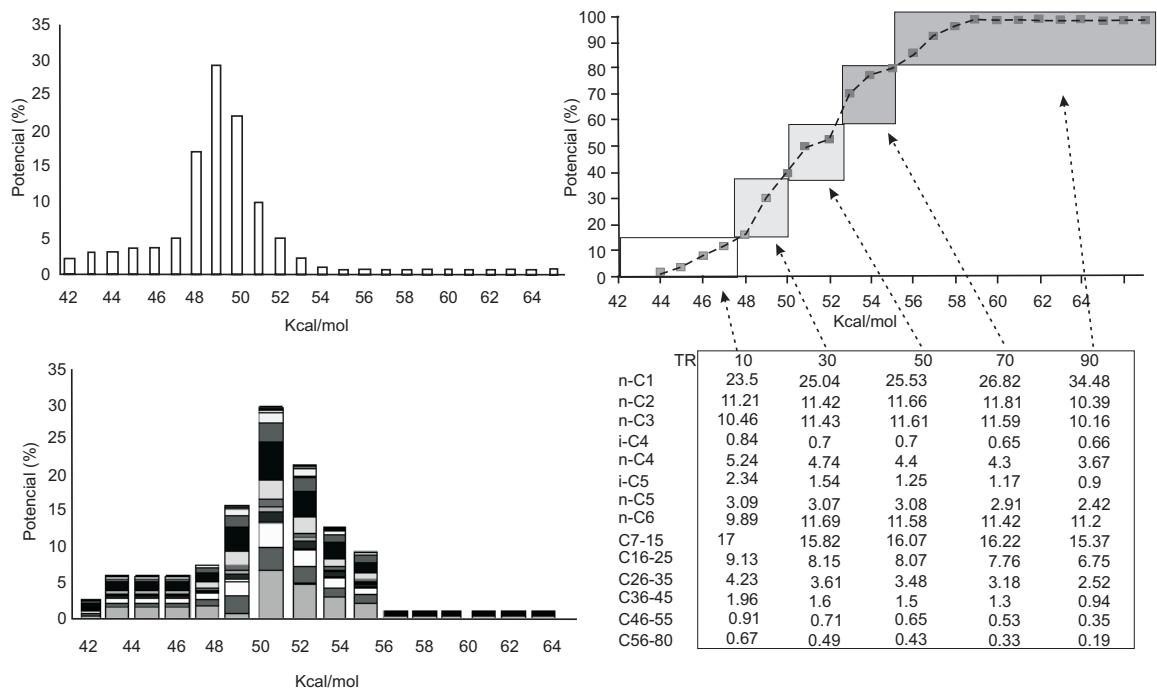


Figura 7. Esquema simplificado de las cinética completa (1) y de cada componente que forma el petróleo (2), los diferentes tonos de gris, varían de abajo hacia arriba en el mismo sentido del cromatograma de gases, comenzando con C1, C2, C3 y así sucesivamente, la gama completa se aprecia en el valor de 49 kcal/mol cuando se produce la máxima generación de hidrocarburos (Modificado de IES, 2007).

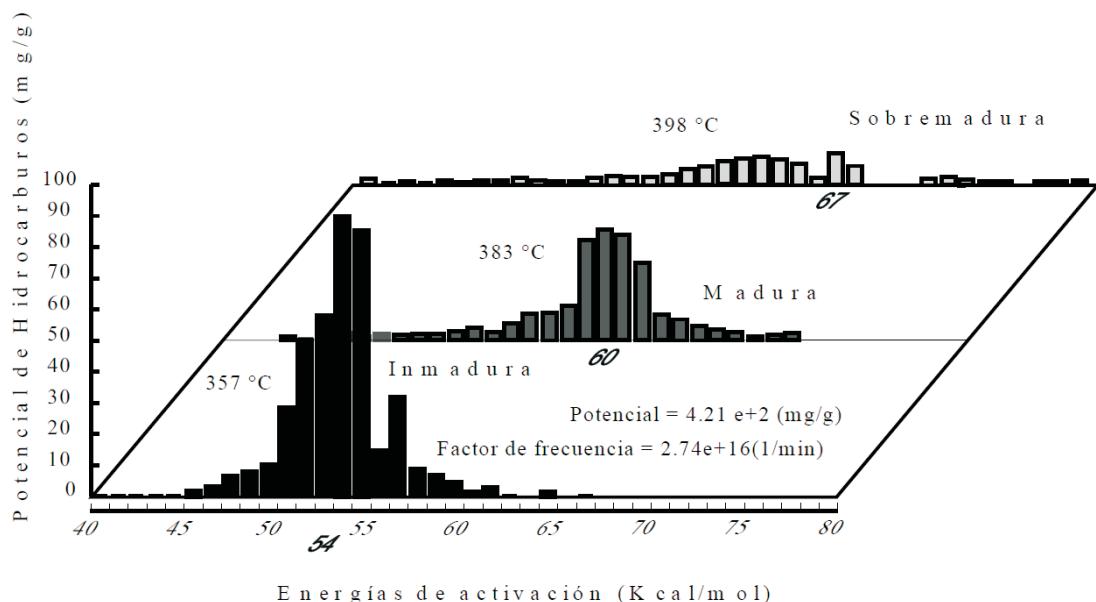


Figura 8. Distribución de las energías de activación y potencial de generación de tres muestras de rocas generadoras de la secuencia de la secuencia del Titoniano de la Sonda de Campeche representativas de alguna porción de la cuenca desde inmadura, madura y hasta sobre-madura (modificado de Santamaría-Orozco, 2000).

y costero, constituido por plantas mayores, con altos contenidos de celulosas, lignitos, huminitas, vitrinitas y todo tipo de maderas. Los ambientes de depósito de este tipo de material son básicamente deltas, lagunas, esteros, etc. En las primeras etapas de madurez del kerógeno tipo III se forma mayor cantidad de gas que de aceite, y éste último es predominantemente parafínico, nafténico, aromático y puede ser rico o pobre en ceras. Este kerógeno puede, además, formar verdaderas capas de carbón. Ejemplos de este tipo de kerógenos son las rocas tirolesas de los Alpes Austriacos, las rocas de la Formación Mannville de Alberta, Canadá, los carbones del Mioceno del delta de Mahakam de Indonesia, las rocas del Cretácico Superior de la cuenca de Douala, Camerún, y la mayoría de las capas de carbón de todo el mundo.

Tabla 1. Clases químicas para el modelado multi-componente.

Gas	Aceite líquido	Aceite semi-sólido
1. C <sub>1</sub>	6. i-C <sub>5</sub>	13. C <sub>41</sub> -C <sub>50</sub>
2. C <sub>2</sub>	7. n-C <sub>5</sub>	14. C <sub>51</sub> -C <sub>60</sub>
3. C <sub>3</sub>	8. n-C <sub>6</sub>	
4. i-C <sub>4</sub>	9. C <sub>7</sub> -C <sub>10</sub>	
5. n-C <sub>4</sub>	10. C <sub>11</sub> -C <sub>20</sub>	
	11. C <sub>21</sub> -C <sub>30</sub>	
	12. C <sub>31</sub> -C <sub>40</sub>	

El kerógeno tipo IV es generalmente inerte, y está formado básicamente por material leñoso con altos contenidos de fusinitas e inertinitas.

Los principales compuestos del petróleo son los que contienen únicamente H y C, y presentan contenidos entre 50 y 98 % en relación a la composición total. El carbono del 80 al 87% y el hidrógeno del 10 al 15%.

El azufre es un elemento que juega un papel muy importante en el tipo de aceite a producir, ya que los enlaces S-C son mucho menos estables que los C-C, y puede estar en concentraciones de 0 a 10%. Las cantidades de H<sub>2</sub>S son muy altas y los compuestos tiociclohexano, alquil-tiofenos y alquil-dibenzothiofenos son abundantes. Otro elemento que interviene en la reactividad del kerógeno es el oxígeno y dependiendo de sus concentraciones (de 0 a 5%) será la abundancia o escasez de los compuestos derivados de dicha reactividad, como aquil-fenoles, fluorenona, cetonas, ácidos carboxílicos, furanos, aquil-dibenzo furanos, esteres y éteres. Asimismo, el otro elemento relativamente abundante es el nitrógeno e interviene también en la composición original del petróleo. Su concentración varía de 0 a 1% y puede estar presente como piridinas, quinoleinas, pirroles, alquil-carbazoles, y alquil-benzocarbazoles. Junto con estos elementos también se han reportado concentraciones diversas de metales como V, Ni, Fe, Al y Cu, aunque su concentración global es siempre menor al 0.1%.

Las Tablas 2 a 4 resumen los parámetros cinéticos y las cantidades relativas de aceite y gas de los principales tipos de kerógeno. Los parámetros fueron tomados y modificados de varias fuentes, varios de ellos se obtuvieron a partir de cálculos y extrapolaciones de varias regresiones lineales de curvas establecidas (Ungerer, 1990; Peper y Corvi, 1995; Behar *et al.*, 1997; Santamaría-Orozco, 2000; Dieckmann, 2005).

Generalmente el inicio de la generación de hidrocarburos se localiza a energías de activación entre 42 y 54 Kcal/mol y, con el incremento en su madurez, pueden alcanzar su máximo pico de generación, para después disminuir la cantidad de hidrocarburos que se generan entre 60 y 80 Kcal/mol, dependiendo del tipo de kerógeno que se trate.

Son pocos los lugares en el mundo que muestran una secuencia de rocas generadoras con variaciones mínimas en sus facies orgánicas, y que además abarcan todas las etapas de los procesos de transformación de la materia orgánica o de las rocas sedimentarias (diagénesis, catagénesis y metagénesis) y que tengan una amplia distribución geográfica para poder ser muestreadas. La serie de lutitas y margas del Tithoniano del Golfo de México presenta una secuencia ideal para hacer el modelado de una roca marina con contenidos de materia orgánica marina rica en compuestos de azufre, es decir, kerógeno Tipo IIS (Figura 8).

Los modelos cinéticos derivados de los datos de pirólisis a altas temperaturas y tiempo de reacción corto en el laboratorio, pueden ser extrapolados a las condiciones geológicas si el calentamiento o el incremento de temperatura se hacen poco a poco durante largos períodos de tiempo entre 0.1° y 0.5°K/min en laboratorio y de 10-10 y 10-13 °K/min en tasas de calentamiento geológico natural. Todo esto es necesario para el modelado de la composición y las cantidades de gases generados, ya que éstos pueden fácilmente migrar fuera de las rocas generadoras o del yacimiento y es difícil recuperarlos cuantitativamente sin dispositivos de muestreo específicos. El problema que se encuentra es el dominio en que se puede hacer la extrapolación del laboratorio a las condiciones geológicas sin cambiar las reacciones químicas paralelas de la transformación del kerógeno a aceite y gas, por lo que se trata de un tema controvertido. Cualquier mejora en el conocimiento de la composición y estructura del kerógeno aumentará la confiabilidad de los modelos cinéticos para predecir la cantidad y composición de los productos de petróleo generados.

## Conclusiones

Los fluidos de petróleo son una mezcla muy compleja de compuestos de hidrocarburos y otros elementos como S, O y N y, por consiguiente, todavía son poco entendidos los procesos de formación para poder determinar todos los parámetros cinéticos y describir las reacciones del craqueo térmico. Para determinar estos parámetros se ha usado la cinética de la química clásica, en la que el grado de conversión se mide en función del tiempo mediante una serie de

Tabla 2. Parámetros cinéticos para el kerógeno tipo I.

Relación de transformación TR	Energía de activación Kcal/mol	Coeficiente de Arrhenius 1/s	Potencial parcial de mg/g C	Suma de Fracciones %	C 6 + %	C1 – C5 %	Coke %
0.10	52	1.85 E14	132.2	100	90.7	9.2	n.d.
0.30	54	3.06 E14	285.7	100	85.4	14.3	n.d.
0.50	56	1.88 E15	587.3	100	81.9	18.1	n.d.
0.70	58	2.16 E15	432.7	100	80.6	19.4	n.d.
0.90	60	1.76 E15	129.4	100	77.7	23.3	n.d.

n.d. no detectado.

Tabla 3. Parámetros cinéticos para el kerógeno tipo II.

Relación de transformación TR	Energía de activación Kcal/mol	Coeficiente de Arrhenius 1/s	Potencial parcial de mg/g C	Suma de Fracciones %	C 6 + %	C1 – C5 %	Coke %
0.10	42	2.5 E14	1.4	100	89.9	10.1	n.d.
0.20	48	3.2 E15	10.7	100	87.7	13.3	n.d.
0.30	50	3.5 E17	67.3	100	86.9	14.1	n.d.
0.40	52	4.1 E20	185.4	100	80.4	19.6	n.d.
0.50	54	4.5 E22	285.9	100	78.7	21.3	n.d.
0.70	58	5.3 E22	129.0	100	74.0	25.8	n.d.
0.80	68	6.7 E23	85.3	100	66.2	33.6	n.d.
0.90	62	7.5 E25	73.4	100	58.4	40.8	0.06

n.d. no detectado.

Tabla 4. Parámetros cinéticos para el kerógeno tipo III.

Relación de transformación TR	Energía de activación Kcal/mol	Coeficiente de Arrhenius 1/s	Potencial parcial de mg/g C	Suma de Fracciones %	C 6 + %	C1 – C5 %	Coke %
0.10	42	2.67 E12	14.2	100	77.07	32.79	n.d.
0.20	49	1.52 E14	18.4	100	86.11	13.87	n.d.
0.30	55	9.30 E15	20.5	100	88.74	11.19	n.d.
0.40	60	1.37 E17	26.6	100	68.11	31.89	n.d.
0.50	60	7.33 E16	81.1	100	75.05	24.95	n.d.
0.60	65	1.05 E18	47.4	100	60.72	39.28	n.d.
0.70	71	1.90 E19	21.5	100	50.94	49.06	n.d.
0.80	88	1.44 E24	25.2	100	47.56	52.44	n.d.
0.90	85	1.09 E36	11.5	100	36.23	63.52	0.35

n.d. no detectado.

experimentos a diferentes temperaturas, pero constantes. Lamentablemente, los modelos de generación de hidrocarburos en laboratorio son hasta ahora muy limitados cuando se aplican a una mezcla compleja. Ello, debido a la ocurrencia de un sinnúmero de reacciones químicas paralelas, tanto a la temperatura de reacción deseada, como durante el tiempo en que la muestra es llevada a dicha temperatura. El resultado que se observa a cada medición de temperatura es la superposición de tales reacciones. Sin embargo, en términos generales, estos modelos son una buena

herramienta para predecir la composición original in situ del petróleo derivado de precursores orgánicos, porque las aproximaciones de sus propiedades físico-químicas son cada vez más precisas y con éstas se apoya el modelado de cuencas o del sistema petrolero. Por lo tanto, los modelos de generación de hidrocarburos se han basado en dichos datos y conceptos. Se espera que cada vez sean más las clases químicas que se involucren en los modelos cinéticos, a fin de que la predicción de la calidad de los petróleos sea más certera.

## Agradecimientos

Agradecemos a las autoridades del Instituto Mexicano del Petróleo y en especial a los Drs. Manuel Grajales Nishimura y Mario Alberto Guzmán Vega, ambos Coordinadores en su momento del Programa de Investigación de Exploración Petrolera, quienes apoyaron el proyecto de investigación sobre este tema. M. A. Amezcuá-Allieri agradece la distinción del SNI.

## Referencias bibliográficas

- Allen P.A., Allen J.R., 1990, Basin Analysis, principles and applications: Blackwell Scientific Publications, 451 p.
- Behar, F., Vandenbroucke, M., 1988, Characterization and quantification of saturates trapped inside kerogen - implications for pyrolysate composition: *Organic Geochemistry*, 13, 927-938.
- Behar, F., Kressmann, S., Rudkinwicz, J.L., Vandenbroucke, M., 1992, Experimental simulation in a confined system and kinetic modelling of kerogen and oil: *Organic Geochemistry*, 19, 173-189.
- Behar, F., Vandenbroucke, M., Teermann, S.C., Heater, P.G., Leblond, C., Lerat, O., 1995, Experimental simulation of gas generation from coals and marine kerogen: *Chemical Geology*, 26, 247-260.
- Behar, F., Vandenbroucke, M., Tang, Y., Marquis, F., Espitalié J., 1997, Thermal cracking of kerogen in open and closed system: determination of kinetic parameters and stoichiometric coefficients for oil and gas generation: *Organic Geochemistry*, 26, 321-339.
- Behar, F., Lorant, F., Mazeas, L., 2008, Elaboration of a new compositional kinetic schema for oil cracking: *Organic Geochemistry*, 39, 764-782.
- Braun, R.L., Burnham, A.K., 1987, Analysis of Chemical Reaction Kinetics Using a Distribution of Activation Energies and Simpler Models: American Chemical Society, 1, 153-161.
- Braun, R.L., Burnham, A.K., 1990, Mathematical model of oil generation, degradation, and expulsion: *Energy & Fuels*, 4, 132-146.
- Burnham, A.K., Braun, R.L., 1990, Development of a detailed kinetic and thermo-dynamic model of petroleum formation, destruction and expulsion from lacustrine and marine source rocks, in: Durand, B., Behar, F. (eds.), *Advances in Organic Geochemistry*, 16, 27-39.
- Burnham, A.K., Schmidt, B.J., Braun, R.L., 1995, A test of the parallel reaction model using kinetic measurements on hydrous pyrolysis residues: *Organic Geochemistry*, 23, 931-939.
- Burnham, A.K., Braun, R.L., Coburn, T.T., Sandvik, E.I., Curry, D.J., Schmidt, B.J., Noble, R.A., 1996, An appropriate kinetic model for well-preserved algal kerogens: *Energy & Fuels*, 10, 49-59.
- Burnham, A.K., Braun, R.L., 1999, Global kinetic analysis of complex materials: *Energy & Fuels*, 13, 1-22.
- Carruthers, R.G., Caldwell, W., Steuart, D.R., 1912, The Oil Shales of the Lothians. HMSO, Edinburgh, 201 p.
- Cooles, G.P., Mackenzie, A.S., Quigley, T.M., 1986, Calculation of petroleum masses generated and expelled from source rocks, in: Leythaeuser, D., Rullkötter, J. (eds.), *Advances in Organic Geochemistry*, 10, 235-245.
- Di Primio, R., Horsfield, B., Guzmán-Vega, M.A., 2000, Determining the temperature of petroleum formation from the kinetic properties of petroleum asphaltenes: *Nature*, 406, 173-175.
- Di Primio, R., Skeie, J.E., 2004, Development of a compositional kinetic model for hydrocarbon generation and phase equilibria modeling: a case study from Snorre Field, Norwegian North Sea, in: Cubitt, J.M., England, W.A., Larter, S. (eds.), Geological Society of London, Special Publications, 237, 157-174.
- Di Primio, R., Horsfield, B., 2006, From petroleum-type organofacies to hydrocarbon phase prediction: *AAPG Bulletin*, 90, 1031-1058.
- Dieckmann, V., Horsfield, B., Schenk, H.J., 2000, Heating rate dependency of petroleum-forming reactions: implications for compositional kinetic predictions: *Organic Geochemistry*, 31, 1333-1348.
- Dieckmann, V., 2005, Modelling petroleum formation from heterogeneous source rocks: The influence of frequency factors on activation energy distribution and geological prediction: *Marine and Petroleum Geology*, 22, 375-390.
- Dueppenbecker, S.J., Horsfield, B., 1990, Compositional information for kinetic modelling and petroleum type prediction, in: Durand, B., Behar, F. (eds.), *Advances in Organic Geochemistry: Organic Geochemistry*, 16, 259-266.
- Engler, K.O.V., 1913, Die Chemie und Physik des Erdöls, 1, 1-37.
- Espitalié, J., Ungerer, P., Irwin, I., Marquis, F., 1987, Primary cracking of kerogens. Experimenting and modelling C1, C2-C5, C6-C15 and C15+ classes of hydrocarbons formed: *Organic Geochemistry*, 13, 893-899.
- Horsfield, B., Disko, U., Leistner, F., 1989, The micro-scale simulation of maturation - outline of a new technique and its potential applications: *Geologische Rundschau*, 78 (1), 361-374.
- Horsfield, B., Schenk, H.J., Mills, N., Welte, D.H., 1992, An investigation of the in-reservoir conversion of to gas: compositional and kinetic findings closed-system programmed-temperature pyrolysis: *Organic Geochemistry*, 19 (1-3), 191-204.
- Horsfield, B., Leistner, F., Dieckmann, V., Erdmann, M., Santamaría-Orozco, D., Schenk, H.J., 1998, Predicting petroleum compositions: new insights from MSSV pyrolysis coupled with kinetic and PVT models, in: *Extended Abstract of 6th Latin American Congress on Organic Geochemistry*, Isla Margarita, Venezuela.
- Horsfield, B., Dieckmann, V., Santamaría-Orozco, D., Curry, D.J., Schenk, H.J., 2001, Compositional mass balancing of petroleum formation, in 20th. International Meeting on Organic Geochemistry: Nancy, France, Abstracts, 2, 405-406.
- Integrated Exploration Systems (IES), 2007, Petro Mod, Phase Kinetic Wizard.
- Killops, S., Jarvie, D., Sykes, R., Funnell, R., 2002, Maturity-related variation in the bulk-transformation kinetics of a suite of compositionally related New Zealand coals, *Marine and Petroleum Geology*, 19, 1151-1168.
- Lopatin, N.D., 1977, Temperature and geologic time as factors in coalification: *Izvestia Akademii Nauk SSSR, Seriya Geologicheskaya*, 3, 95-106 (en ruso).
- Mackenzie, A.S., Quigley, T.M., 1988, Principles of Geochemical Prospect Appraisal: *AAPG Bulletin*, 72 (4), 399-415.
- Pelet, R., 1985, Évaluation quantitative des produits formés lors de l'évolution géochimique de la matière organique: *Revue de l'Institut Français du Pétrole*, 40, 551-562.
- Pepper, A.S., 1991, Estimating the petroleum expulsion behavior of source rocks: a novel quantitative approach, in: W.A., Fleet, A.J. (eds.), *Petroleum Migration*, Geological Society of London, Special Publication, 59, 9-31.
- Pepper, A.S., Corvi, P.J., 1995, Simple kinetic models of petroleum formation: Part III. Modeling an open system: *Marine and Petroleum Geology*, 12, 417-452.
- Peters, K.E., Walters, C.C., Mankiewicz, P.J., 2006, Evaluation of kinetic uncertainty in numerical models of petroleum generation: *AAPG Bulletin*, 90, 387-403.
- Quigley, T.M., Mackenzie, A.S., Gray, J.R., 1987, Kinetic theory of petroleum generation, in: Doligez, B., (ed), *Migration of Hydrocarbons in Sedimentary Basins*, p. 649-665.
- Quigley, T.M., Mackenzie, A.S., 1988, The Temperatures of Oil and gas formation in the sub-surface: *Nature*, 333, 549-552.
- Quigley, T.M., Mackenzie, A.S., Gray, J.R., 1987, Kinetic theory of petroleum generation, in: Doligez, B., (ed), *Migration of Hydrocarbons in Sedimentary Basins*, p. 649-665.
- Rice, F.O., 1931, The thermal decomposition of organic compounds from the standpoint of free radicals. I. Saturated hydrocarbons: *Journal of the American Chemical Society*, 53 (2), 1959-1972.
- Rullkötter, J., Leythaeuser, D., Horsfield, B., Littke, R., Mann, U., Müller, P.J., Radke, M., Schaefer, R.G., Schenk, H.J., Schwochau, K., Witte, E.G., Welte, D.H., 1988, Organic matter maturation under the influence of a deep intrusive heat source: A natural experiment for quantization of hydrocarbon generation and expulsion from a petroleum source rock (Toarcian Shale, northern Germany), in *Mat-*

- tavelli, L., Novelli, L. (eds.), *Advances in Organic Geochemistry*: Oxford, Pergamon Press, 847-856.
- Santamaría-Orozco, D., 2000, *Organic geochemistry of Tithonian source rocks and associated oils from the Sonda de Campeche, México*: Aachen, Alemania, Tesis doctoral inédita, Technical University RWTH 168 p.
- Santamaría-Orozco, D., Horsfield, B., 2003, *Gas generation potential of Upper Jurassic (Tithonian) Source Rocks in the Sonda de Campeche, México*: AAPG Memoir, 79, 349-363.
- Schenk, H.J., Dieckmann, V., 2004, Prediction of petroleum formation: the influence of laboratory heating rates on kinetic parameters and geological extrapolations: *Marine and Petroleum Geology*, 21, 79-95.
- Schenk, H.J., Horsfield, B., 1993, Kinetics of petroleum generation by programmed-temperature closed-versus open-system pyrolysis: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57, 623-630.
- Schenk, H.J., Horsfield, B., Krooss, B., Schaefer, R.G., Schwochau, K., 1997, Kinetics of petroleum formation and cracking, *Petroleum and Basin Evolution*, in Welte, D.H., Horsfield, B., Backer, D.R. (eds.): Berlin, Springer, p. 233-269.
- Schenk, H.J., Horsfield, B., 1998, Using natural maturation series to evaluate the utility of parallel reaction kinetics models: an investigation of Toarcian shales and Carboniferous coals, Germany: *Organic Geochemistry*, 29, 137-154.
- Tissot, B., Espitalié, J., 1975, L'évolution thermique de la matière organique des sédiments: applications d'une simulation mathématique: *Revue de L'Institut Français du Pétrole*, 30 (5), 743-776.
- Tissot, B., Pelet, P., Ungerer, P.H., 1987, Thermal history of sedimentary basins. Maturation index and kinetics of oil and gas generation: *Ungerer, P., Pelet, R., 1987, Extrapolation of the kinetics of oil and gas-formation from laboratory experiments to sedimentary basins: Nature*, 327 (6117), 52-54.
- Ungerer, P., Espitalié, J., Behar, F., 1988, Mathematical-modeling of the interactions between thermal-cracking and migration in the formation of oil and gas: *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences Série II*, 307 (8), 927-934.
- Ungerer, P., 1990, State of the art of research in kinetic modeling of oil formation and expulsion: *Organic Geochemistry*, 16 (1-3), 1-25.
- Ungerer, P., Burrus, J., Doligez, B., Chenet, P.Y., Bessis, F., 1990, Basin evaluation by integrated two-dimensional modeling of heat transfer, fluid flow, hydrocarbon generation, and migration: *AAPG Bulletin*, 74, 309-335.
- Vandenbroucke, M., Behar, F., Rudkiewicz, J.L., 1999, Kinetic modeling of petroleum formation and cracking: implications from the high pressure/high temperature Elgin Field (UK, North Sea): *Organic Geochemistry*, 30, 1105-1125.
- Vandenbroucke, M., 2003, Kerogen: from Types to Models of Chemical Structure: *Oil & Gas Science and Technology, Rev. IFP*, 58 (2), 243-269.
- Voge, H.H., Good, G.M., 1949, Thermal cracking of higher paraffins: *Journal of the American Chemical Society*, 71 (2), 593-597.
- Waples, D.W., 1980, Time and temperature in petroleum formation - application of Lopatin's method to petroleum-exploration: *AAPG Bulletin*, 64 (6), 916-926.
- Welte, D.H., 1965, Relation between petroleum and source rock: *AAPG Bulletin*, 49, 2246-2268.