

文章编号: 1000-0550(2010)04-0808-07

海相原油沥青质作为特殊气源的生气特征及其地质应用^①

王铜山¹ 耿安松² 李霞¹ 徐兆辉¹

(1. 中国石油勘探开发研究院 北京 100083; 2. 中国科学院广州地球化学研究所 广州 510640)

摘要 应用高压封闭体系对塔里木盆地海相原油中的沥青质组分进行了热裂解模拟实验,从气态烃产率及碳同位素演化、焦沥青的生成等方面探讨了沥青质作为特殊气源的生气机理。运用 Kinetics 动力学软件,计算得到沥青质裂解的动力学参数(活化能和指前因子)在此基础上,将模拟实验结果外推至地质条件下,探讨其动力学模型的实际应用。结果表明,沥青质裂解气在 Easy% R_o 值 0.8 左右开始生成,在 Easy% R_o 值 2.65 左右其转化率达到 1。Easy% R_o 为 0.9 时沥青质裂解进入主生气期(转化率 0.1),Easy% R_o 为 2.3 时主生气期结束(转化率 0.9)。研究成果可为中国海相层系裂解气的判别、资源评价及勘探决策等提供实验和理论依据。

关键词 海相原油 沥青质裂解 动力学参数 气态烃 焦沥青

第一作者简介 王铜山 男 1976 年出生 博士后 天然气地质学与油气地球化学 E-mail: wts2007@petrochina.com.cn

中图分类号 TE122 文献标识码 A

0 引言

沥青质是原油中分子量最大、极性最强的大分子重质组分,通常被认为是干酪根的碎片分子而与干酪根在结构上有一定的相似性^[1]。在地质条件下,沥青质有多种赋存形式,在古今油藏的原油液相体系中、烃源岩中残存的分散液相烃中、储层中的固体沥青或沥青砂等有机质中,都可能会含有大量的沥青质。沥青质受热可以裂解生气已被实验证明^[2],在有机质热演化过程中,原油和沥青质作为特殊的生烃母质(具有不同于干酪根的生气特征),对天然气的生成及成藏有着相当重要的贡献。此外,中国叠合盆地中下部海相碳酸盐岩层系中赋存有多种形式的烃源^[3],在复杂的地质演化过程中,它们以多种形式生成天然气并对天然气成藏产生贡献。因此,探讨沥青质作为特殊气源的生气特征,不仅可以丰富天然气成因理论,而且可为我国海相地层中天然气的母源判别、资源评价提供实验依据。本文应用高压封闭体系,对塔里木盆地海相原油中的沥青质组分进行了热裂解模拟实验,从气态烃产率及碳同位素演化、焦沥青的生成等方面,探讨了沥青质作为特殊气源的生气机理。

1 样品和实验

1.1 样品

本次裂解实验所选用的沥青质样品从原油样品(塔里木盆地英买 2 井奥陶系海相原油,深度 5 940 ~ 5 953 m,为海相正常原油,其族组成为:饱和烃 47.3%,芳烃 26.4%,非烃 13%,沥青质 5.9%,饱芳比 1.79)中富集提纯后获得:先采用正己烷沉淀,再用正己烷抽提纯化 72 h,之后烘干研碎,得到的沥青质样品为略带金属光泽的黑色固体粉末。

1.2 实验装置

热模拟实验是目前研究天然气形成机理的重要手段,从物质平衡和物质交换的角度,可将其分为开放体系、封闭体系(限定体系)及介于二者之间的半封闭(半开放)体系^[4,5]:(1)常见的开放体系有 Rock-Eval 热解、热解气相色谱(PY-GC)、热解气相色谱质谱(PY-GC-MS)等。其中 Rock-Eval 热解在油气地球化学研究中使用广泛,主要适用于成熟度不高无二次裂解的情况^[6];(2)常见的半封闭体系有自吹扫系统和压实热解实验装置,其中压实热解实验考虑了上覆压力、温度和流体压力共同作用下,油气生成和运移过程,适合于含碳量低的全岩样品的热

^①国家重点基础研究发展计划项目(批准号:2007CB209500)和中国石油勘探开发研究院青年创新基金项目(编号:QY012201)联合资助。
收稿日期:2009-04-22; 收修改稿日期:2009-09-18

解实验研究^[6]; (3) 常见的封闭体系有真空玻璃管、高温高压水热体系、MSSV 体系^[7,8]和黄金管—高压釜限定体系^[9~12], 其中黄金管—高压釜系统及相应的产物收集、分析测试系统是目前封闭体系下天然气生成模拟实验最常用的手段。

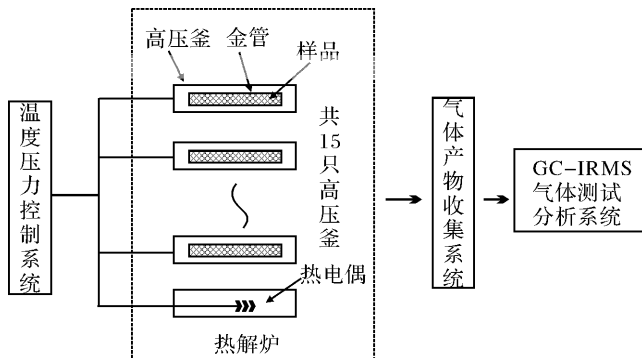


图1 黄金管—高压釜限定体系及产物分析测试系统示意图

Fig. 1 The sketch of gold-tube-autoclave closed system and yields analysis equipment

考虑到地质条件下原油的裂解往往发生在一个相对封闭的古油藏中, 因此模拟实验采用封闭黄金管的高压釜系统(图1)。该系统由中科院广州地球化学研究所与美国加州理工学院能源与环境研究中心合作设计和开发, 已经在干酪根生烃动力学、原油裂解生气动力学等模拟实验研究中取得了很好的效果, 是目前使用普遍、十分有效的手段。

1.3 实验方法

封闭黄金管的高压釜系统及相应的产物收集、分析测试系统的实验原理、方法及流程, 前人已有详细的说明^[10,13], 在此简介大致流程: 将适量的沥青质样品(5~40 mg) 在氩气保护下封入黄金管(40 mm × 4.2 mm i. d.) 中, 然后将金管放入高压釜。再将高压釜置于程序控温的电炉中, 所有高压釜采用压力并联方式, 确保每个高压釜的压力维持在 50 MPa。实验过程分别按照 20°C/h 和 2°C/h 的程序控制升温速率对高压釜加热, 从 350°C 到 600°C, 依次在设定的不同温度点关闭控制该高压釜的压力, 并取出相应的高压釜, 冷水淬火, 直到室温为止。实验温度误差小于 1°C, 压力误差小于 5 MPa。

气态产物的分析流程: 将从高压釜中取出的金管表面洗净, 置于固定体积的真空系统中, 在封闭条件下用针刺破, 气态产物从金管中释放出来, 该真空系统与 Agilent 公司生产的 6890N 型气相色谱仪直接相

连, 气体通过自动进样系统进入该色谱仪进行成分分析, 采用外标法定量。色谱升温程序: 起始温度 40°C, 恒温 6 min, 再以 25°C/min 的速率升至 180°C, 恒温 4 min。

残余液态产物包括轻烃(C_{6-13}) 和重烃(C_{13+}) 两部分。气态产物分析后, 用液氮冷冻搜集真空系统中的气体, 然后快速加入正戊烷溶液, 取出的金管也放入正戊烷溶液中, 进行超声抽提后再取出金管, 对剩下的溶液体积定容, 加入内标(氘代 C_{18} 烷烃), 静置若干小时后, 取出 200 μ l 用于轻烃分析, 剩余溶液用滤膜过滤并用二氯甲烷反复冲洗, 滤出固态焦沥青, 将所有滤液恒重称量而获得重烃(C_{13+}) 的量。轻烃分析采用 Finnigan 公司 Trace GC Ultra 型气相色谱仪, Quadax 色谱柱(50 m × 0.25 mm), 升温程序为: 起始温度 50°C, 恒温 2 min, 4°C/min 升至 290°C, 恒温 30 min。内标法计算得到轻烃(C_{6-13}) 的量。

残余固态焦沥青的定量: 将气体物分析后取出的金管放入正戊烷溶液中进行超声抽提, 将溶液用有机滤膜(0.45 μ m × 25 mm) 过滤, 并用二氯甲烷反复冲洗, 滤出固态焦沥青。过滤前称量滤膜的重量, 过滤后将滤膜连同焦沥青一起凉干, 然后再逐一称量, 最终获得固态焦沥青的量。所有的称量操作都在相同的条件下(温度 20°C, 湿度 45%) 进行, 并使同一台电子天平(系统误差小于 0.003 mg), 以减少测量误差。

1.4 动力学参数计算

有机质在地质条件下的热解生烃过程, 时间和温度呈补偿关系, 基本遵循化学动力学一级反应^[14,15]。因此可以将热模拟实验得到的动力学参数外推到地质条件下, 建立动力学模型, 对不同地质时间的有机质生烃特征进行预测。本研究运用动力学软件 kinetics 计算动力学参数(活化能和指前因子)。

2 沥青质裂解生气特征

2.1 气态烃产率特征

从图2看出, 升温速率对产物产率变化曲线的形态并无太大影响, 只是快速升温比慢速升温的产率曲线相对滞后, 这反映了化学反应过程中温度与时间的互补关系^[14]。

以 20°C/h 升温条件为例, 沥青质在实验温度 384°C 之前即开始裂解生气, 但产率都很低。大约 444°C 之后, 随着温度继续升高, 甲烷大量生成且产率持续增高; 而乙烷、丙烷、丁+戊烷的产率则都先增后减, 最终趋近于零, 且气态烃碳数越高, 越先达到最大

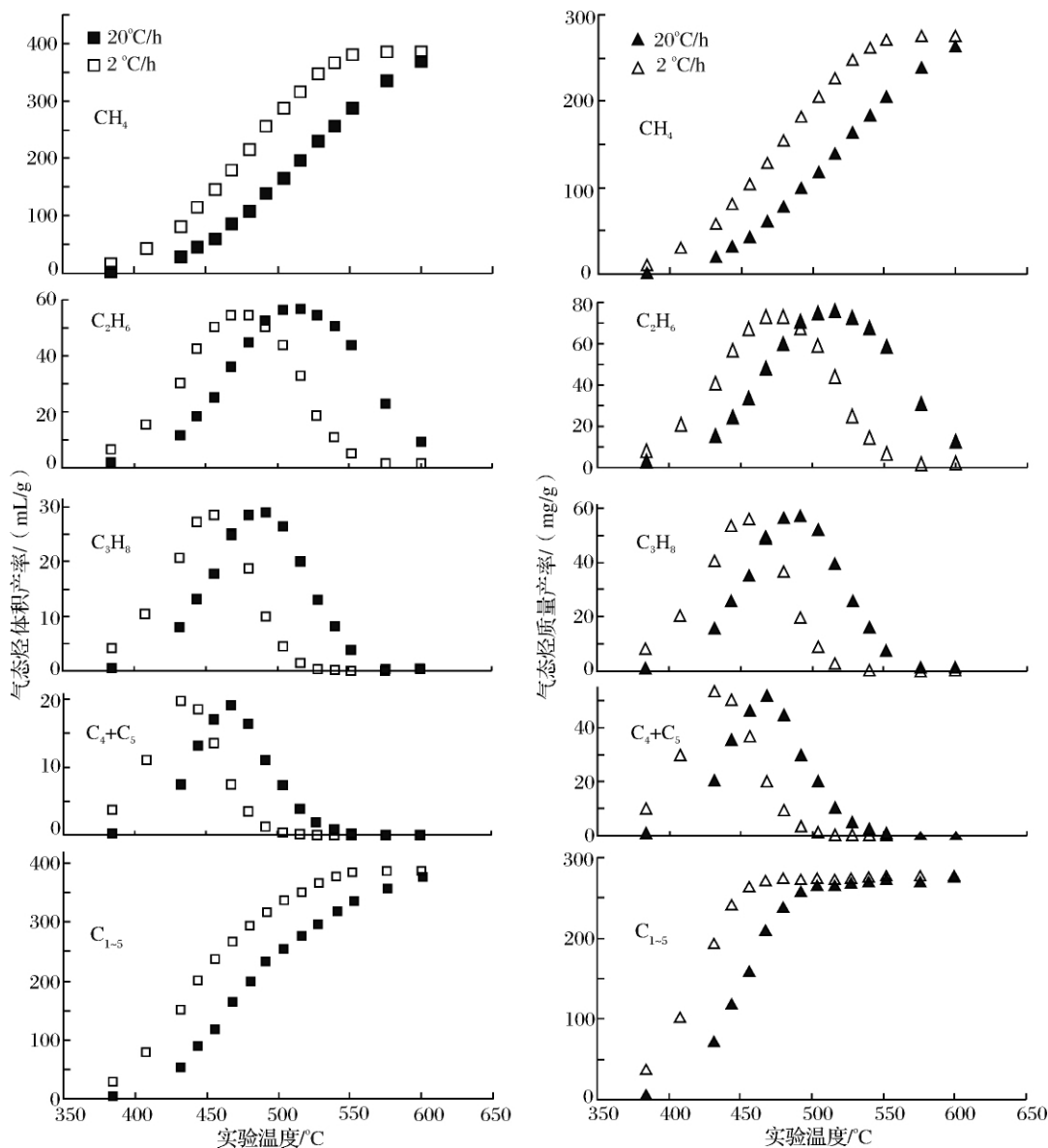


图2 沥青质裂解生成烃类气体的体积产率(左)及质量产率(右)

Fig. 2 The volume and the quality yields of gaseous hydrocarbon generated from asphaltene

产率(丙烷比乙烷先达到最大产率,丁+戊烷比丙烷先达到最大产率),乙烷、丙烷、丁+戊烷的最大产率所对应的温度分别为516°C、480°C、452°C左右。甲烷产率在600°C左右达到最大值(386 mL/g),此时沥青质基本完全裂解为终极产物甲烷和焦炭。烃类总气体(C_{1-5})质量产率在480~492°C发生转折而略降,说明沥青质裂解过程中同样存在 C_{2+} 气态烃的二次裂解。

2.2 残余液态烃产率特征

随着温度增加,残余液态烃中无论重烃组分(C_{13+})还是轻烃组分(C_{6-13}),其产率都是逐渐减小

以至于零。以20°C/h为例,沥青质开始裂解后,重烃组分(C_{13+})持续下降,在600°C左右趋近于零;轻烃(C_{6-13})组分产率在444°C之前从150 mg/g增至175 mg/g,而后持续下降至500°C左右即趋近于零。这说明在低温阶段,残余液态烃中重烃组分(C_{13+})裂解成轻烃(C_{6-13})组分的速率大于轻烃(C_{6-13})组分进一步裂解的速率(图3)。

2.3 焦沥青产率特征

在沥青质裂解的初始阶段(384°C左右),焦沥青的产率就很高(500 mg/g),在600°C左右最大产率约为711 mg/g,在整个裂解过程中焦沥青产率呈高低

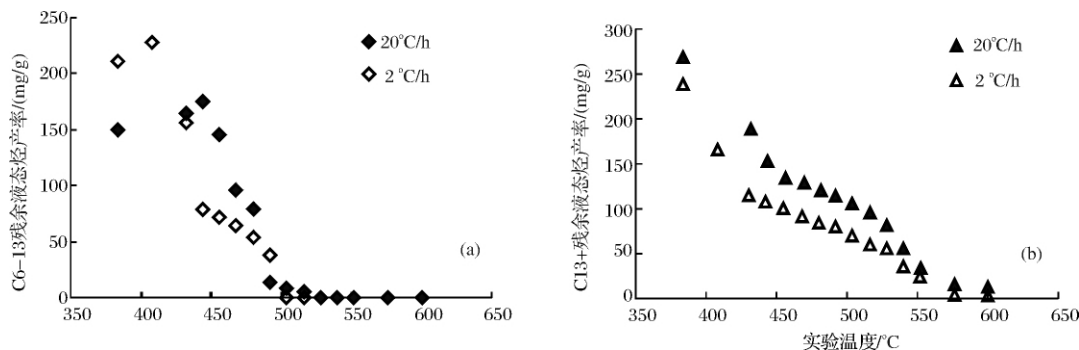


图 3 沥青质裂解过程中残余液态烃的产率变化

Fig. 3 The yield of residual liquid hydrocarbon generated from asphaltene

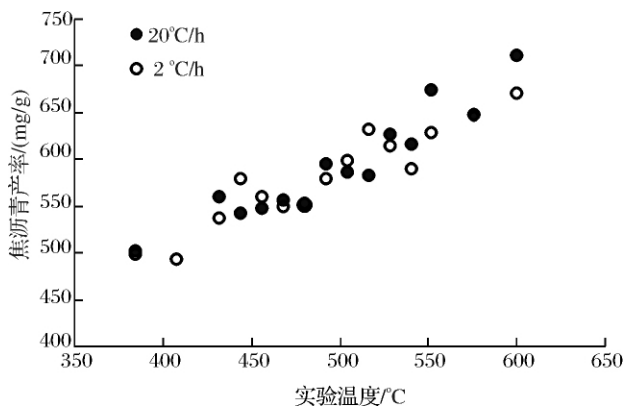


图 4 沥青质裂解生成焦沥青的产率变化

Fig. 4 The yield of pyrobitumen generated from asphaltene

起伏变化, 数据点杂乱, 但总体持续增加(图 4)。沥青质复杂的大分子结构, 使其在裂解生气的同时极易发生缩聚而形成大量的焦沥青。沥青质裂解的终极产物为甲烷和焦炭(二者质量比 3:7), 可见古油藏原油中的沥青质组分是储层焦沥青的主要贡献者。

2.4 气态烃、碳同位素演化特征

在沥青质裂解早期, 甲烷碳同位素组成($\delta^{13}C_1$)的“倒转”现象(出现先变轻后变重)不是很明显(图 5a)。随着温度的增加, 甲烷、乙烷及丙烷的碳同位素 $\delta^{13}C$ 值总体上逐渐变重(图 5a、图 5b、图 5c) 在裂解过程中, 气态烃的碳同位素组成基本存在关系 $\delta^{13}C_1 < \delta^{13}C_2 < \delta^{13}C_3$ (图 5d)。不过, 在 384 ~ 456°C

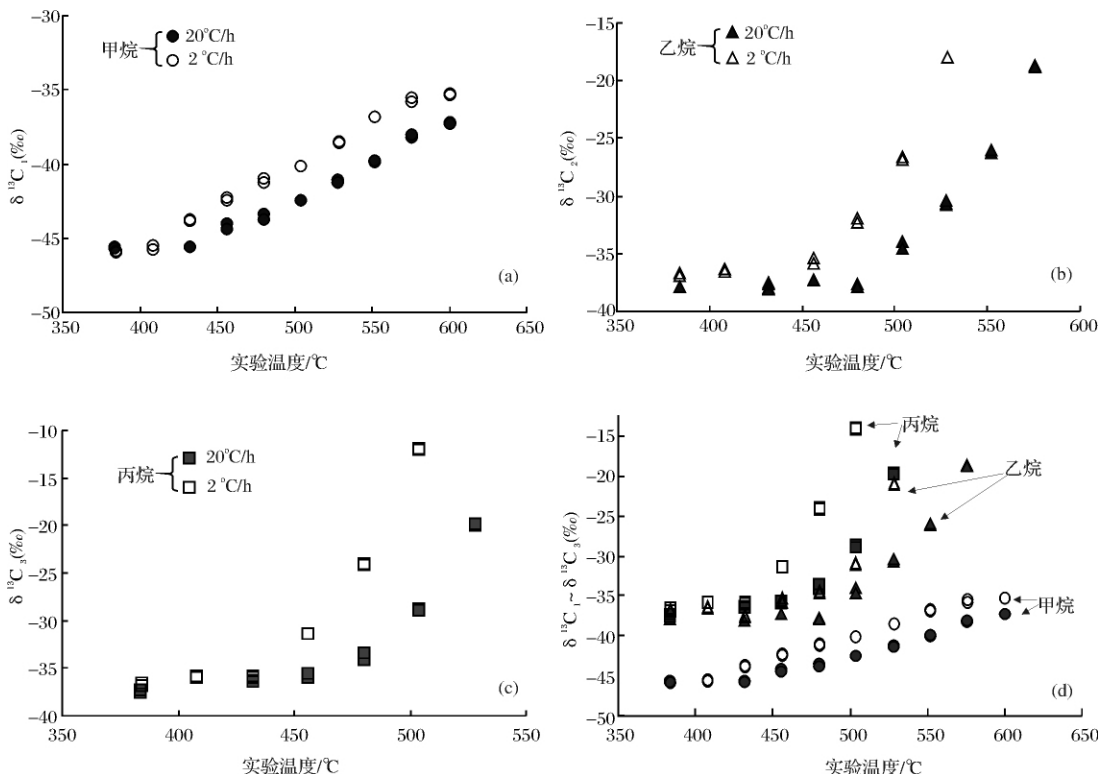


图 5 沥青质裂解生成气态烃碳同位素分馏特征

Fig. 5 Carbon isotopic compositions of gaseous hydrocarbon ($C_1 \sim C_3$) generated from asphaltene

表1 沥青质裂解生成气态烃的动力学参数

Table 1 Kinetic parameters of gaseous hydrocarbons generation for asphaltene pyrolysis

参数	甲烷	乙烷	丙烷	丁+戊烷	总气 C ₁₋₅
指前因子 /s ⁻¹	6.19 × 10 ¹³	2.35 × 10 ¹⁴	1.03 × 10 ¹⁵	1.12 × 10 ¹⁵	1.16 × 10 ¹⁵
活化能主频/(KJ/mol)	255.4	247.02	234.5	234.5	251.2
活化能分布/(KJ/mol)	217.7 ~ 272.1	221.9 ~ 259.6	217.7 ~ 247.02	226.1 ~ 242.8	217.7 ~ 276.3

之间,乙烷碳同位素 $\delta^{13}\text{C}_2$ 值等于甚至略轻于丙烷,二者差值很小($<3\text{‰}$),456℃之后,乙烷与丙烷碳同位素 $\delta^{13}\text{C}$ 值相差才逐渐变大(图5d)。这与原油裂解及干酪根裂解生气特征明显不同,造成这种现象的原因目前尚不清楚,今后还需从化学反应机理的角度进一步研究。

2.5 沥青质裂解生气动力学参数

沥青质裂解生成气态烃(各组分及总气体)的动力学参数见表1,指前因子(A)和活化能(E_a)等动力学参数显示,活化能分布范围随气态烃碳数增加而变窄,主活化能值则大致表现为 $C_1 > C_2 > C_3 > C_{4-5}$,其中 C_1 最高, C_2 略低于 C_1 , C_3 和 C_{4-5} 组分差别不大,但明显低于 C_1 、 C_2 ,这反映了碳数不同的气态烃生成的难易程度。依据动力学参数并结合古地温史,可将计算结果外推应用到地质条件下,探讨地质尺度下沥青质裂解生气的动态过程。

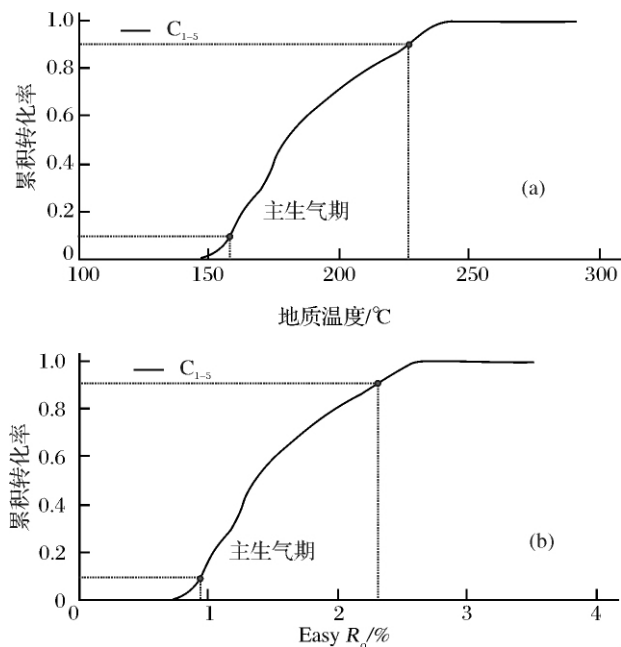


图6 沥青质裂解生成的总气体(C₁₋₅)累积转化率与地质温度(a)和Easy% R_o(b)关系图

Fig. 6 Cumulative conversion rate of gaseous hydrocarbons generated from asphaltene with geological temperature (a) and Easy% R_o (b)

3 地质应用及讨论

如何定量标定沥青质在地质尺度下的生气特征,具有重要的现实意义。因此,有必要将实验结果外推到实际地质条件中去。本文假设实验样品所处的地质条件为:地表初始温度为20℃起,地温以1.5℃/Ma的速率递增至170℃,然后再以1.0℃/Ma的速率升至300℃,将此古地温条件及实验获得的动力学参数输入Kinetics软件,可得到在这种假设地质条件下沥青质裂解生成的气态烃(C₁₋₅)与地质温度的关系曲线(图6a)。考虑到不同的地质热体制(升温速率)对转化率曲线变化的影响,本研究采用Sweeney等^[16]提出的Easy% R_o参数对模拟实验的热演化程度定量(方法参见文献[16]),然后建立了原油和沥青质裂解生成的气态烃(C₁₋₅)、焦沥青的转化率与Easy% R_o的关系曲线(图6b)。

由图6可以发现,沥青质裂解生气的数量在不同热演化阶段是不同的,而某一阶段生成的天然气数量占总量的绝大部分,这个阶段即是天然气的主生气期。前人研究认为主生气期内所产天然气应占生气潜力的60%~80%^[17-19]。据此,本次研究确定天然气累积转化率为10%时进入主生气期,生气转化率为90%时主生气期结束,主生气期生气量占其生气潜力的80%。结果显示,在地质条件下,沥青质裂解气在Easy% R_o值0.8左右开始生成,在Easy% R_o值2.65左右其转化率达到1。Easy% R_o为0.9时进入主生气期(转化率0.1),Easy% R_o为2.3时主生气期结束(转化率0.9)。

地质应用结果表明,沥青质裂解动力学模拟实验得到的动力学参数可以外推至实际的地质条件,根据实际的埋藏史、热史等确定地质升温程序,参照本文得到的参数,即可推算任一地质时间(Ma)、地质温度(℃)或演化阶段(Easy% R_o)。沥青质裂解产生的气态烃、焦沥青等产物的生成特征,为原油裂解气的判识、资源评价乃至勘探决策等提供实验和理论依据。

需要说明的是,本研究只考虑了热动力条件下沥青质裂解的生气特征。而在实际地质体系中的有机

质演化受多种因素影响(如水、矿物质等),天然气生成过程中及成藏后,还会受到硫酸盐热化学反应(TSR)等次生蚀变的改造。本次实验测得的气态烃碳同位素值难以与现今气藏天然气碳同位素直接对比,更接近实际地质条件的模拟实验有还待今后深入研究。

4 结论

(1) 海相原油沥青质裂解过程中,随着温度增加,甲烷大量生成且产率持续增高,而乙烷、丙烷、丁+戊烷的产率则都先增后减,最终趋近于零,且气态烃碳数越高,越先达到最大产率。残余液态烃产率随温度的升高而逐渐降低以至于零。沥青质裂解的终极产物为甲烷和焦炭(二者质量比3:7),可见古油藏原油中的沥青质组分是储层焦沥青的主要贡献者。

(2) 沥青质裂解过程中气态烃碳同位素 $\delta^{13}\text{C}$ 值基本存在关系 $\delta^{13}\text{C}_1 < \delta^{13}\text{C}_2 < \delta^{13}\text{C}_3$,但在初始裂解阶段(384~456℃),乙烷碳同位素 $\delta^{13}\text{C}_2$ 值等于甚至略轻于丙烷,二者差值很小(<3‰),这与原油裂解及干酪根裂解生气特征不同。

(3) 动力学参数计算表明,沥青质裂解生气的活化能分布范围随着气态烃碳数的增加而变窄,主活化能值大致表现为 $C_1 > C_2 > C_3 > C_{4-5}$ 。依据动力学参数和给定的地质升温程序,将实验结果外推,在地质条件下,沥青质裂解气在Easy% R_0 值0.8左右开始生成,在Easy% R_0 值2.65左右其转化率达到1。Easy% R_0 为0.9时沥青质裂解进入主生气期(转化率0.1),Easy% R_0 为2.3时主生气期结束(转化率0.9)。

致谢 中科院广州地化所孙永革研究员提供了原油样品,在论文成文及热模拟实验过程中,得到了熊永强研究员、廖泽文研究员、刘金钟研究员和许安高工的指导与帮助,在此一并深表谢意!

参考文献(References)

- 1 Ansong Geng, Zewen Liao. Kinetic studies of asphaltene pyrolyses and their geochemical applications [J]. Applied Geochemistry, 2002, 17: 1529-1541
- 2 di Primio R, Horsfield B, Guzman-Vega M A. Determination the temperature of petroleum formation from the kinetic properties of petroleum asphaltene [J]. Nature, 2000, 406: 173-176
- 3 赵文智,王兆云,何海清,等. 中国海相碳酸盐岩烃源岩生气机理 [J]. 中国科学: D辑, 2005, 35(7): 638-648 [Zhao Wenzhi, Wang Zhaoyun, Zhang Shuichang, et al. Oil cracking: An important way for

- highly efficient generation of gas from marine source rock kichen [J]. Science in China: Series D, 2006, 51(5): 589-595
- 4 张海祖,耿安松,熊永强,等. 天然气生成动力学模拟及其地质应用 [J]. 天然气工业, 2006, 26(2): 19-22 [Zhang Haizu, Geng Ansong, Xiong Yongqiang, et al. Kinetic simulation of natural gas generation and its geological application [J]. Natural Gas Industry, 2006, 26(2): 19-22]
- 5 田辉,王招明,肖中尧,等. 原油裂解成气动力学模拟及其意义 [J]. 科学通报, 2006, 51(15): 1821-1827 [Tian Hui, Wang Zhao-ming, Xiao Zhongyao, et al. Oil cracking to gases: Kinetic modeling and geological significance [J]. Chinese Science Bulletin, 2006, 51(22): 2763-2770]
- 6 傅家谟,秦匡宗,主编. 干酪根地球化学 [M]. 广州: 广东科技出版社, 1995: 373-436 [Fu Jiamou, Qin Kuangzong. Geochemistry of Kerogen [M]. Guangzhou: Guangdong Science and Technology Press, 1995: 373-436]
- 7 Horsfield B, Schenk H J, Mills N, et al. Closed-system programmed-temperature pyrolysis for simulating the conversion of oil to gas in a deep petroleum reservoir [J]. Organic Geochemistry, 1992, 19(1-3): 191-204.
- 8 Schenk H J, Di Primio R, Horsfield B, et al. The conversion of oil into gas in petroleum reservoirs Part I: Comparative kinetic investigation of gas generation from crude oils of lacustrine, marine and fluviodeltaic origin by programmed-temperature closed-system pyrolysis [J]. Organic Geochemistry, 1997, 26(7-8): 467-481
- 9 Ungerer P, Pelet R. Extrapolation of oil and gas formation kinetics from laboratory experiments to sedimentary basins [J]. Nature, 1987, 327: 52-54
- 10 刘金钟,唐永春. 用干酪根生烃动力学方法预测甲烷生成量之一例 [J]. 科学通报, 1998, 43(11): 1987-1991 [Liu Jinzhong, Tang Yongchun. A case of methane production prediction using kinetic experiment on hydrocarbon generation of kerogen [J]. Chinese Science Bulletin, 1998, 43(11): 1187-1191]
- 11 Tang Y, Perry J K, Jenden P D, et al. Mathematical modeling of stable carbon isotope ratios in natural gases [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2000, 64: 2673-2687
- 12 Hill R H, Tang Y, Kaplan I R. Insights into oil cracking based on laboratory experiments [J]. Organic Geochemistry, 2003, 34(12): 1651-1672
- 13 熊永强,张海祖,耿新华,等. 正十八烷的裂解及其地球化学意义 [J]. 科学通报, 2004, 49(S1): 72-75 [Xiong Yongqiang, Zhang Haizu, Geng Xinhai, et al. Thermal cracking of n-octadecane and its geochemical significance [J]. Chinese Science Bulletin, 2004, 49(S1): 72-75]
- 14 Behar F, Kressmann S, Rudkiewicz J L, et al. Experimental simulation in a confined system and kinetic modeling of kerogen and oil cracking [J]. Organic Geochemistry, 1992, 19(1-3): 173-189
- 15 Behar F, Tang Y, Liu J. Comparison of rate constants for some molecular tracers generated during artificial maturation of kerogens: Influence of kerogen type [J]. Organic Geochemistry, 1997, 26(3-4): 281-287

- 16 Jerry J S , Alan K B. Evaluation of a simple model of vitrinite reflectance based on chemical kinetics [J]. AAPG Bulletin , 1990 , 74 (10) : 1559-1570
- 17 张抗,王大锐. 中国海相油气勘探的启迪 [J]. 石油勘探与开发, 2003 , 30(2) : 9-16 [Zhang Kang , Wang Darui. Some thoughts on petroleum exploration in marine sedimentary basins of China [J]. Petroleum Exploration & Development , 2003 , 30(2) : 9-16]
- 18 赵文智, 奚立荣. 中国陆上剩余油气资源潜力及其分布和勘探对策 [J]. 石油勘探与开发, 2001 , 28(1) : 1-5 [Zhao Wenzhi , Dou Lirong. Potential , distribution and exploration strategy of petroleum resources remained onshore China [J]. Petroleum Exploration & Development , 2001 , 28(1) : 1-5]
- 19 Xiong Yongqiang , Geng Ansong , Wang Yunpeng , *et al.* Kinetic simulating experiment on the secondary hydrocarbon generation of kerogen [J]. Science in China: Series D , 2002 , 45: 13-20]

Gas-Generation Mechanism of the Pyrolysis of Asphaltenes in Marine Crude Oil and Its Geological Application

WANG Tong-shan¹ GENG An-song² LI Xia¹ XU Zhao-hui¹

(1. Research Institute of Petroleum Exploration & Development , PetroChina , Beijing 100083;

2. Guangzhou Institute of Geochemistry , Chinese Academy of Sciences , Guangzhou 510640)

Abstract The pyrolysis simulation of the asphaltenes in marine crude oil in Tarim Basin was carried out in an anhydrous closed system under a constant pressure of 50 MPa. The gas-generation mechanism of asphaltene in marine crude oil was discussed on the basis of the yields and carbon isotopic composition of gaseous hydrocarbons and the yields of pyrobitumen. Kinetic parameters of gaseous hydrocarbons generation generated from asphaltene was obtained by kinetic calculation and extrapolated to geological conditions. Gaseous hydrocarbon begin to generate from asphaltene around Easy% R_o 0.8 , and the conversion rate of gaseous hydrocarbon reach to 1 at Easy% R_o 2.65. The main gas-generation period of asphaltene pyrolysis range from Easy% R_o 0.9 (conversion rate 0.1) to Easy% R_o 2.3 (conversion rate 0.9) . The application result can provide a theoretical basis for identification and assessment of oil cracking gas and exploration decision of marine carbonate area in China.

Key words marine crude oil; asphaltene pyrolysis; kinetic parameter; gaseous hydrocarbon; pyrobitumen