

<http://www.geojournals.cn/dzxb/ch/index.aspx>

正十八烷的裂解动力学研究(I):气态烃组分及其碳同位素演化特征

张海祖^{1,2)}, 熊永强¹⁾, 刘金钟¹⁾, 廖玉宏^{1,2)}, 耿安松¹⁾

1) 中国科学院广州地球化学研究所有机地球化学国家重点实验室, 510640

2) 中国科学院研究生院, 北京, 100039

内容提要: 本文通过对纯烃类化合物——正十八烷的动力学模拟实验, 阐述了正十八烷裂解过程中气态烃组分及其同位素的演化特征, 获得了产自正十八烷的甲烷生成动力学参数。运用动力学参数将模拟实验结果外推到地质条件下, 表明由烷烃裂解形成的甲烷主要生成于150~200℃ ($E_{\text{asy}}\%R_o$ 介于1.0%~2.0%) 的范围, 裂解产生的甲烷、乙烷、丙烷的碳同位素分馏效应与 $E_{\text{asy}}\%R_o$ 的关系曲线受升温速率的影响, 不能直接应用于地质条件。

关键词: 正十八烷; 动力学; 碳同位素; GC-IRMS; 气态烃

烃源岩中的有机质在地质演化过程中, 受地层温度、时间等各种因素的综合作用, 发生复杂的化学反应, 最终形成石油和天然气。有机质在地质条件下的热演化生烃过程中, 温度和时间呈互补的关系, 且这种关系符合化学反应动力学规律, 因而可以通过实验室的热模拟获得有机质生烃的动力学参数, 再将实验结果外推至地质条件下, 进而对烃源岩的生烃量及烃类特征作出预测。

近年来, 干酪根的生烃动力学研究取得了长足的进展 (Ungerer et al., 1987; Behar et al., 1991, 1997; 卢双舫等, 2000; 李贤庆等, 2005)。生烃动力学模拟实验结合单体烃碳同位素组成测定 (GC-IRMS), 在有效气源岩的研究中取得了较好的效果 (Tang et al., 2000; Cramer et al., 1998, 2001; 熊永强等, 2002; 李贤庆等, 2005)。然而, 天然气的形成相对于原油来说要复杂得多, 不仅具有多源、多期、多阶段等特点, 且易运移、易散失, 因此, 如何定量地模拟天然气的生成、排驱、运移以及成藏已成为天然气地球化学一个重要的发展方向, 热演化过程中气态烃碳同位素组成的定量模拟是其中的一项重要内容。影响天然气中烃类气体碳同位素组成的主要因素包括: 源岩有机质类型、热成熟作用、成藏作用以及气藏形成后遭受的各种次生作用等。其中母质效应 (precursor effect) 和动力学效应 (kinetic effect) 对烃类气体碳同位素组成的影响最主要, 也是定量模

拟探讨的主要方面。

由于地质样品的复杂性和非均质性, 本研究拟采用纯烃类化合物——正十八烷 ($n\text{-C}_{18}\text{H}_{38}$) 来进行分子级生烃动力学模拟实验, 揭示烃类裂解过程中气态烃产物及其碳同位素演化特征, 探讨有机质生气过程中动力学效应对气态烃碳同位素组成的影响。20世纪六七十年代以来, 国外已开展了烷烃化合物的恒温裂解实验, 并对产物中甲烷的碳同位素分馏进行了初步探讨 (Sackett, 1968; Frank et al., 1969, 1974), 近期 Behar 等 (1999)、Lorant 等 (2000) 又开展了芳烃化合物裂解方面的工作。本次模拟实验采用的是封闭体系下的生烃动力学模拟, 封闭体系适合于存在二次裂解反应的生烃模拟, 区别于德国学者 Cramer 等 (1998, 2001) 采用的开放体系, 更适合油裂解气的研究; 分子级生烃动力学模拟实验可将气态烃的产率与其同位素组成变化有机的结合起来, 较 Sackett (1968) 早期研究采用的恒温加热法更适用于实验结果的具体应用。除研究模型化合物的甲烷生成率和碳同位素的变化特征外, 本研究拟通过结合烷烃化合物的裂解和 GC-IRMS 测定, 进一步将研究对象推广到乙烷和丙烷, 以期为天然气的成因提供更丰富的信息。

1 样品和实验

所选样品为日本东京化成工业株式会社生产的

注: 本文为国家自然科学基金项目 (编号 40372070) 和国家“十五”攻关项目 (编号 2001BA605A-04-04) 资助成果。

收稿日期: 2004-04-21; 改回日期: 2005-03-14; 责任编辑: 周健。

作者简介: 张海祖, 男, 1976年生。博士研究生, 研究方向为有机地球化学。通讯地址: 510640, 广州五山, 中国科学院广州地球化学研究所; 电话: 020-85291567; Email: zhanghz@gig.ac.cn。

正十八烷(优级纯),利用 Delta Plus XL GC-C-IRMS 测得其初始碳同位素为 $\delta^{13}\text{C} = -33.7\text{‰}$ (PDB)。

模拟实验体系选用了有压力的金管限定体系,具体过程如下:将适量(200~5mg)正十八烷样品在氩气保护下封入金管(40mm×4.2mm i. d.)中,装好样品的金管分别放入高压釜中,并置于同一热解炉内,利用炉底热循环风扇使各个高压釜的温差小于1℃,通过高压泵对高压釜充水加压,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50MPa。本实验过程中,以20℃/h 和2℃/h 的加热速率分别进行程序升温,从350℃开始到600℃结束,在设定的不同温度点取出相应的高压釜,每一条加热曲线上设计12个取样点。实验过程中温度误差小于1℃,压力误差小于5 MPa。每个高压釜中(相当于同一温度点)放置三根金管,分别用于热解气体成分分析和气态烃的碳同位素分析。

热解气体成分和碳同位素分析过程如下:将表面洗净的金管置于固定体积的真空系统中,在封闭条件下用针扎破,让热解气体产物从金管中释放出来,该真空系统与 Agilent 公司生产的6890N 型气相色谱仪是直接相连的,利用该气相色谱仪的自动进样系统进行成分分析,采用外标法进行定量,同时抽取适量热解气体在同位素质谱仪上进行单体烃碳同位素分析。

6890N 型气相色谱升温程序:起始温度40℃,恒温6min,再以25℃/min 的速率升至180℃,恒温4min。单体烃碳同位素分析使用的仪器为 VG 公司生产的 ISOCHROM 型气相色谱/碳同位素比值质谱仪。分析中采用的是 Poraplot Q 型毛细管柱(30m×

0.32mm),氦气作载气,升温程序:起始温度50℃,恒温3min,再以20℃/min 的速率升至180℃,恒温5min。所有碳同位素分别重复测定两次以上,分析误差小于±0.3‰。

2 结果与讨论

2.1 气体组成

本文主要讨论热解过程中甲烷、乙烷、丙烷三种气态烃的演化特征。不同温度点三种气态烃的产率如表1,图1给出了在20℃/h 和2℃/h 两种升温速率下,三种组分(甲烷、乙烷和丙烷)的产率随热解温度的变化关系。从表1、图1中可以看出,慢速升温(2℃/h)时当热解温度达到400℃以后,正十八烷才开始裂解生气,快速升温(20℃/h)则到420℃以后开始。两种升温速率情况下,随着热解温度的升高,甲烷的产率一直持续增加,慢速升温在580℃左右达到最大值,约为870mL/g,这与 $n\text{-C}_{18}\text{H}_{38}$ 完全转化成甲烷的理论计算值是十分接近的,表明580℃以后,甲烷的产率不会再增加;快速升温的甲烷产率则在600℃还未达到最大。乙烷和丙烷的产率变化规律则不同于甲烷,它们的产率曲线随热解温度的升高呈抛物线状,这是由于在裂解形成乙烷和丙烷的过程中,一方面 $n\text{-C}_{18}\text{H}_{38}$ 及其裂解产物发生裂解形成乙烷、丙烷,另一方面乙烷、丙烷在高温时自身也存在裂解过程。从图1可以看出,两种升温速率条件下三类组分的产率变化曲线是相似的,只是快速升温比慢速升温的曲线要相应后移,也就是说相对滞后,反映了化学反应过程中温度与时间的互补关系。

运用 Kinetics 软件对实验所得甲烷产率数据进

表 1 在20℃/h 和2℃/h 两种升温速率下正十八烷热解生气态烃的产率及碳同位素组成

Table 1 Yields and carbon isotope composition of gaseous hydrocarbons generated from $n\text{-C}_{18}$ under two kinds of heating rate

升温速率:20℃/h									升温速率:2℃/h								
t(℃)	气态烃产率(mL/g $n\text{-C}_{18}$)					$\delta^{13}\text{C}(\text{‰}, \text{PDB})$			t(℃)	气态烃产率(mL/g $n\text{-C}_{18}$)					$\delta^{13}\text{C}(\text{‰}, \text{PDB})$		
	C ₁	C ₂	C ₃	C _{4~5}	H ₂	C ₁	C ₂	C ₃		C ₁	C ₂	C ₃	C _{4~5}	H ₂	C ₁	C ₂	C ₃
350	<0.1	<0.1	<0.1	0	<0.1	n. d.	n. d.	n. d.	348	<0.5	<0.5	<0.5	0	<0.1	n. d.	-46.1	-42.1
400	0.1	0.2	0.2	0.2	0.3	-51.9	-46.6	-43.0	398	1.1	1.9	1.4	1.4	0.6	-62.2	-46.6	-43.1
421	0.6	1.0	0.7	0.8	0.4	-59.0	-46.5	-42.9	419	42.6	75.8	58.3	45.0	0.7	-59.7	-44.2	-38.6
440	10.7	19.2	15.5	15.2	0.4	-60.2	-46.1	-41.6	442	170.1	184.0	128.1	75.8	2.9	-55.0	-39.4	-34.4
460	88.0	103.1	85.8	74.6	2.5	-54.9	-41.5	-37.1	461	302.6	238.0	159.4	66.9	3.9	-50.9	-35.8	-30.0
480	199.1	164.0	113.5	64.1	3.8	-51.9	-38.1	-33.5	479	481.5	235.6	94.1	19.7	5.4	-48.9	-32.0	-24.1
500	304.2	191.2	110.7	41.5	4.8	-49.6	-35.3	-29.7	500	630.5	195.7	37.0	6.6	8.1	-45.5	-27.6	-14.9
520	434.5	184.3	66.4	13.4	5.5	-47.1	-31.9	-23.3	522	733.6	127.0	5.0	0.7	11.3	-42.5	-21.9	-14.4
540	578.4	168.0	26.9	4.5	7.5	-44.5	-28.2	-16.0	542	787.2	90.1	2.0	0.3	15.5	-41.3	-19.2	n. d.
560	677.1	134.7	6.9	1.1	11.5	-42.5	-24.5	-15.8	560	847.3	46.5	0.8	0.1	21.4	-39.9	-16.2	n. d.
581	740.0	97.6	2.2	0.4	14.1	-41.3	-21.6	n. d.	580	871.3	19.1	0.4	0	22.6	-38.7	-15.5	n. d.
598	802.1	69.2	1.3	0.2	22.5	-40.2	-19.6	n. d.	596	873.3	8.2	0	0	22.1	-38.2	-19.7	n. d.

注:n. d. —未得到有效数据。

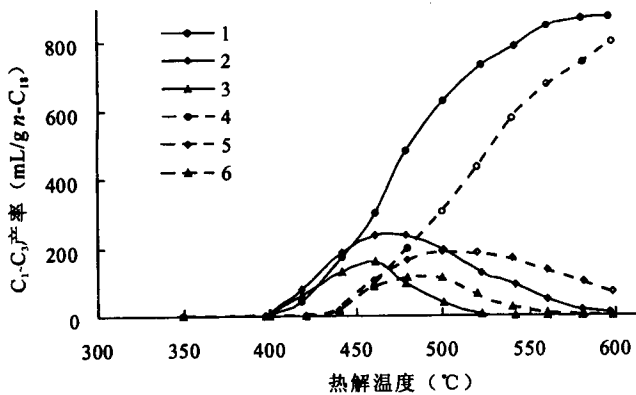


图1 在20℃/h和2℃/h两种升温速率下正十八烷热解生成气态烃的产率与热解温度的关系
Fig. 1 Yields of gaseous hydrocarbons generated from $n\text{-C}_{18}$ versus pyrolysis temperature under two kinds of heating rate

1—2℃/h, 甲烷; 2—2℃/h, 乙烷; 3—2℃/h, 丙烷;
4—20℃/h, 甲烷; 5—20℃/h, 乙烷; 6—20℃/h, 丙烷
1—2℃/h, methane; 2—2℃/h, ethane; 3—2℃/h, propane;
4—20℃/h, methane; 5—20℃/h, ethane; 6—20℃/h, propane

行处理,可求得甲烷生成动力学参数(如图2所示)。由于在研究 $n\text{-C}_{18}\text{H}_{38}$ 裂解生气的过程中,我们无法像研究干酪根一样采用测定镜质组反射率 R_o 的方法来确定热演化程度,本文采用 Sweeney 等(1990)提出的 $E_{asy}\%R_o$ 参数对模拟实验的热演化程度进行定量。首先将文献中提供的动力学参数以及不同升温速率的实验条件输入 Kinetics 软件,计算出不同温度点所对应的反应率 F ,再代入公式: $R_o = \exp(-1.6 + 3.7F)$,计算得到各实验温度点的等效反射率参数 $E_{asy}\%R_o$ 。然后建立各组分的产率与等效反射率参数 $E_{asy}\%R_o$ 的关系曲线(图3)。

从图3可以看出,甲烷、乙烷和丙烷都主要生成于 $E_{asy}\%R_o > 1.3\%$ 的阶段,它们的产率明显由成熟度 $E_{asy}\%R_o$ 所决定,而与升温速率无关。不同升

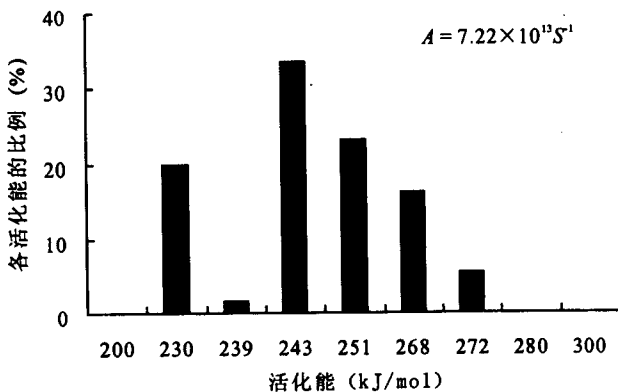


图2 正十八烷热解生成甲烷的动力学参数
Fig. 2 Kinetic parameters for methane generated from $n\text{-C}_{18}$

温速率条件下的乙烷、丙烷虽然也呈现同步变化的规律,但在快速升温条件下,乙烷、丙烷的最大产率明显低于慢速升温条件下的最大产率,推测可能是由于乙烷、丙烷在整个热演化过程中,存在生成和裂解两个方向的反应,不同升温速率下两个反应发生不同程度的重叠造成的。

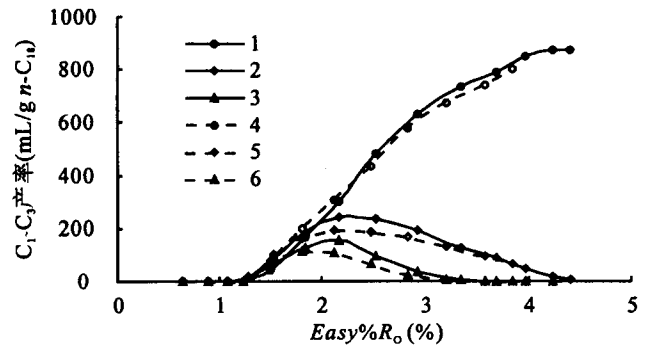


图3 在20℃/h和2℃/h两种升温速率下正十八烷热解生成气态烃的产率与 $E_{asy}\%R_o$ 的关系

Fig. 3 Yields of gaseous hydrocarbons generated from $n\text{-C}_{18}$ versus $E_{asy}\%R_o$ under two kinds of heating rate
1—2℃/h, 甲烷; 2—2℃/h, 乙烷; 3—2℃/h, 丙烷;
4—20℃/h, 甲烷; 5—20℃/h, 乙烷; 6—20℃/h, 丙烷
1—2℃/h, methane; 2—2℃/h, ethane; 3—2℃/h, propane;
4—20℃/h, methane; 5—20℃/h, ethane; 6—20℃/h, propane

2.2 气态烃的碳同位素组成

裂解实验中各温度点的气态烃碳同位素值如表1, $n\text{-C}_{18}\text{H}_{38}$ 裂解所产气态烃的碳同位素组成随热解温度的变化关系如图4所示。从图中可以看出,在低温阶段,三种组分刚开始形成时,两种升温速率下各组分碳同位素组成是比较一致的;随后各组分大量形成阶段,快速升温与慢速升温相比气态烃的碳同位素组成变化存在一定的滞后效应,然而在两种升温速率条件下,三种组分的碳同位素曲线变化范围与曲线图形比较相似,且这些曲线基本呈平行关系;到高温部分,由于乙烷、丙烷发生裂解,使得气态烃碳同位素组成之间呈现一定的离散分布。三种组分碳同位素的变化范围存在一定的差异,如甲烷为 $-62.4\% \sim -38.2\%$,乙烷为 $-46.1\% \sim -19.7\%$,丙烷为 $-42.1\% \sim -14.4\%$ (表1)。值得注意的是,本次实验中气态烃碳同位素演化存在两个现象:一是在气态烃形成的初期,存在碳同位素倒转现象;二是在高温阶段,当乙烷、丙烷接近完全裂解时,其碳同位素组成与一般演化趋势相反,再次发生碳同位素变轻现象(图4),在探讨气态烃碳同位素演化的其他各种热模拟实验中也普遍存在这两个现象(Lorant et al., 1998; Cramer et al., 1998, 2001;

Tang et al., 2000), 有关产生这种现象的原因笔者将结合裂解产物中液态烃组分特征另文讨论。

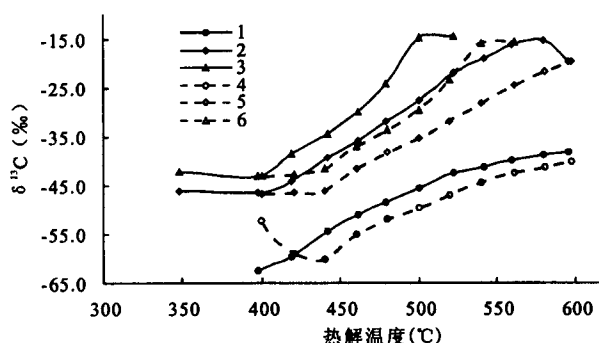


图 4 在 20°C/h 和 2°C/h 两种升温速率下正十八烷热解生成 C₁~C₃ 的碳同位素组成

Fig. 4 Carbon isotopic composition of C₁~C₃ generated from *n*-C₁₈ under two kinds of heating rate
1—20°C/h, 甲烷; 2—2°C/h, 乙烷; 3—20°C/h, 丙烷;
4—20°C/h, 甲烷; 5—20°C/h, 乙烷; 6—20°C/h, 丙烷
1—2°C/h, methane; 2—2°C/h, ethane; 3—2°C/h, propane;
4—20°C/h, methane; 5—20°C/h, ethane; 6—20°C/h, propane

在天然气地球化学研究中,为了预测不同生气阶段生成气态烃的碳同位素组成,通常建立 R_o - $\delta^{13}C$ 之间的关系,根据气源岩的 R_o 来估算相应气态烃的 $\delta^{13}C$ 值,反之亦然。目前主要有两种方法来建立 R_o - $\delta^{13}C$ 之间的关系式:一是由大量实际气藏数据归纳而来;另一种则是由模拟实验测定的数据归纳出。前一种受具体研究区的限制,并且气、源之间的关系带有一定的不确定性;后一种则由于 R_o 的演化机理与气态烃的产生机理并不相同,因此, R_o - $\delta^{13}C$ 之间的关系可能会受升温速率的影响。图 5 给出了各气态烃组分的碳同位素分馏效应 ($\delta^{13}C_{C_1 \sim C_3} - \delta^{13}C_{n-C_{18}}$) 与参数 $E_{asy}\%R_o$ 的关系曲线,从图中可以看出,当 $E_{asy}\%R_o > 1.3\%$ 时, C₁~C₃ 气态烃随演化程度的增加,逐渐富集 ^{13}C , 两种升温速率的曲线没有很好地重合在一起,表明由正构烷烃裂解形成的气态烃同位素分馏效应与成熟度 $E_{asy}\%R_o$ 的关系明显受升温速率的影响,这样,由实验得出的 $\delta^{13}C$ - $E_{asy}\%R_o$ 的关系曲线不适用于实际地质条件下。

3 实验结果的地质意义

研究表明,油裂解气往往发生在相对封闭的古油藏中,且形成于相对较高的温度条件下,因此,封闭体系更适合探讨这类存在二次裂解反应的生烃模拟。原油中存在大量正构烷烃和芳烃化合物,动力学定量模拟也已被应用于油裂解气的研究(Ungerer et

al., 1988; Horsfield et al., 1992; 卢双舫等, 1997), 因此通过对封闭体系下正十八烷裂解过程的研究,揭示烷烃类裂解产物的主要特征及其气态烃碳同位素组成的演化特征,能为油裂解气的判识与评价提供可靠的实验依据。

本次模拟实验得到最终的甲烷产率约为 870mL/g *n*-C₁₈ 左右,运用理想气体状态方程计算,这一结果表明,模拟实验中由正十八烷裂解生成甲烷最大转化率可达 0.62 左右。而根据理论计算,假设正十八烷中的氢全部转化到甲烷中去,则由正十八烷裂解生成甲烷最大转化率极限为 0.6,两者结果相比较,考虑到计算误差和实验误差,应该说实验结果是比较可靠的,也说明正十八烷的最大甲烷转化率主要受氢含量的制约。

从以上结果(图 1、4)可以看出, *n*-C₁₈H₃₈ 在实验室条件下的裂解气态烃产物特征与前人研究干酪根、煤的裂解所得的结果具有一定的相似性(Behar et al., 1991, 1997; Cramer et al., 1998; Xiong et al., 2001),为了更好地应用实验结果,有必要依据化学反应的动力学原理将实验结果外推到地质条件中去。

假设实验样品所处地质条件为:地表初始温度为 10°C,地温以 1°C/Ma 的速率递增,将此古地温条件及实验获得的甲烷生成动力学参数输入 Kinetics 软件,可得到在这种假设地质条件下由 *n*-C₁₈H₃₈ 裂解形成的甲烷的转化率与地质实际温度之间的关系曲线(图 6)及甲烷转化率与等效镜质组反射率

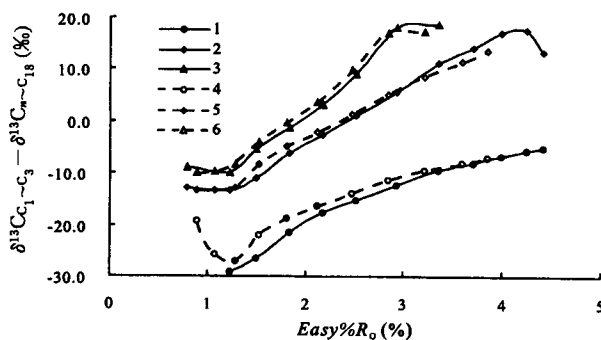


图 5 在 20°C/h 和 2°C/h 两种升温速率下正十八烷热解生成 C₁~C₃ 的碳同位素与 $E_{asy}\%R_o$ 的关系

Fig. 5 Carbon isotopic composition of C₁~C₃ generated from *n*-C₁₈ versus $E_{asy}\%R_o$ under two kinds of heating rate
1—20°C/h, 甲烷; 2—2°C/h, 乙烷; 3—20°C/h, 丙烷;
4—20°C/h, 甲烷; 5—20°C/h, 乙烷; 6—20°C/h, 丙烷
1—2°C/h, methane; 2—2°C/h, ethane; 3—2°C/h, propane;
4—20°C/h, methane; 5—20°C/h, ethane; 6—20°C/h, propane

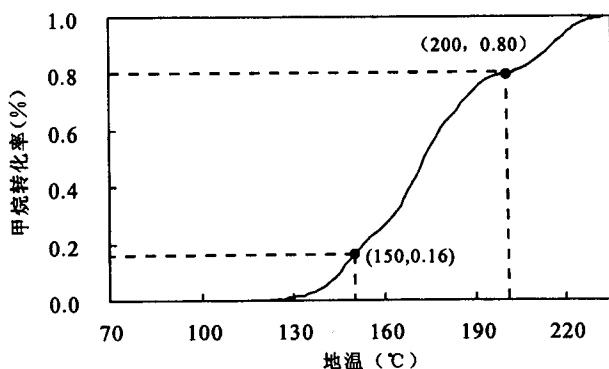


图6 地温梯度为1°C/Ma时烷烃生成甲烷转化率与地温的关系

Fig. 6 Methane conversion ratio versus temperature at the geothermal gradient of 1°C/Ma

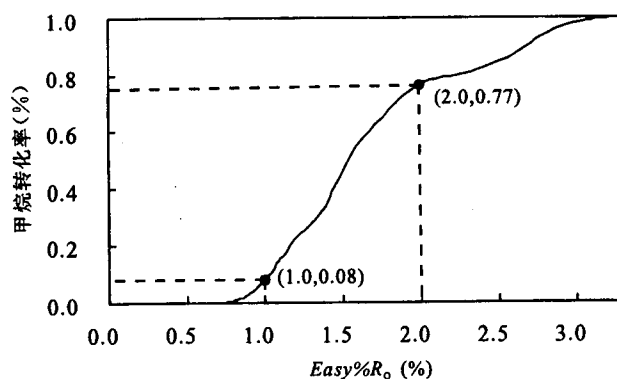


图7 地温梯度为1°C/Ma时烷烃生成甲烷转化率与Easy%Ro的关系

Fig. 7 Methane conversion ratio versus Easy%Ro at the geothermal gradient of 1°C/Ma

Easy%Ro之间的关系曲线(图7),从这两条曲线看,在地质条件下,来自烷烃裂解的甲烷,其生成温度主要在150~200°C,相对应的Easy%Ro介于1.0%~2.0%之间,该阶段内甲烷的累积产率达到甲烷最大产率的80%。这样,结合动力学模拟实验,我们可以得出不同演化阶段甲烷的产率,为原油裂解气的判识与评价提供有力的帮助。

4 结论

(1) 纯的有机化合物 $n\text{-C}_{18}\text{H}_{38}$ 在实验室条件下,经程序升温到400°C以后,可大量裂解成气态烃类,甲烷、乙烷和丙烷都主要生成于Easy%Ro>1.3%的阶段,它们的产率明显由成熟度所决定,而与升温速率无关,其中甲烷的最大累积产率约为60%。

(2) 通过动力学软件 Kinetics 计算了产自正十八烷的甲烷生成动力学参数,应用 Sweeney 等人提

出的等效镜质组反射率参数 Easy%Ro,将模拟实验数据外推到地质条件下,表明由烷烃裂解形成的甲烷主要生成于150~200°C(Easy%Ro介于1.0%~2.0%)的范围;裂解甲烷、乙烷、丙烷碳同位素分馏效应与Easy%Ro的关系曲线受升温速率的影响,不能直接应用于地质条件。

参考文献

- 李贤庆,肖贤明,米敬奎,等. 2005. 塔里木盆地库车坳陷烃源岩生成甲烷的动力学参数及其应用. 地质学报, 79(1): 133~142.
 卢双舫,付晓泰,陈昕,等. 1997. 原油族组分成气的化学动力学模型及其标定. 地质学报, 71(4): 367~373.
 卢双舫,付晓泰,李启明,等. 2000. 塔里木盆地熟化有机质成烃动力学模型原始参数的恢复及意义. 地质评论, 46(5): 556~560.
 熊永强,耿安松,刘金钟,等. 2002. 生烃动力学模拟实验结合 GC-IRMS 测定在有效气源岩判识中的应用. 地球化学, 31(1): 21~25.

References

- Behar F, Kressmann S, Vandenbroucke M, et al. 1991. Experimental simulation in a confined system and kinetic modeling of kerogen and oil cracking. Org. Geochem., 19: 173~189.
 Behar F, Vandenbroucke M, Tang Y, et al. 1997. Thermal cracking of kerogen in open and closed systems; determination of kinetic parameters and stoichiometric coefficients for oil and gas generation. Org. Geochem., 26(5/6): 321~339.
 Behar F, Budzinski H, Vandenbroucke M, Tang Y. 1999. Methane generation from oil cracking; kinetics of 9-methylphenanthrene cracking and composition with other pure compounds and oil fractions. Energy & Fuels, 471~481.
 Cramer B, Krooss B M, Littke R. 1998. Modelling isotope fractionation during primary cracking of natural gas: a reaction kinetic approach. Chem. Geol., 149: 235~250.
 Cramer B, Faber E, Gerling P, Krooss B M. 2001. Reaction kinetics of stable carbon isotopes in natural gas—insights from dry, open system pyrolysis experiments. Energy & Fuels, 15: 517~532.
 Frank D J, Sackett W M. 1969. Kinetic isotope effects in the thermal cracking of neopentane. Geochimica et Cosmochimica Acta, 33: 811~820.
 Frank D J, Gormly J R, Sackett W M. 1974. Revaluation of carbon-isotope compositions of natural methanes. AAPG, 58: 2319~2325.
 Horsfield B, Schenk H J, Mills N, et al. 1992. An investigation of the in-reservoir conversion of oil to gas; compositional and kinetic findings from closed-system programmed-temperature pyrolysis. Org. Geochem., 19: 191~204.
 Li Xianqing, Xiao Xianming, Mi Jingkui, et al. 2005. Kinetic parameters of methane generation from source rocks and its application in the Kuqa Depression of the Tarim Basin. Acta Geologica Sinica, 79(1): 133~142 (in Chinese with English abstract).
 Lorant F, Prinzhofer A, Behar F, et al. 1998. Carbon isotopic and molecular constraints on the formation and the expulsion of thermogenic hydrocarbon gases. Chem. Geol., 147: 249~264.
 Lorant F, Behar F, Vandenbroucke M. 2000. Methane generation from methylated aromatics; kinetic study and carbon isotope modeling. Energy & Fuels, 14: 1143~1155.

- Lu Shuangfang, Fu Xiaotai, Chen Xin, et al. 1997. Chemical kinetic models of generation of gas by various groups in crude oil and their calibration. *Acta Geologica Sinica*, 71(4): 367~373 (in Chinese with English abstract).
- Lu Shuangfang, Fu Xiaotai, Li Qiming, et al. 2000. The renew and significane of original parameters of hydrocarbon generation kinetic model from matured organic matter in Tarim Basin. *Geological Review*, 46(5): 556~560 (in Chinese with English abstract).
- Sackett W M. 1968. Carbon isotope composition of natural methane occurrences. *AAPG.*, 52: 853~857.
- Sweeney J J, Burnham A K. 1990. Evaluation of a simple model of vitrinite reflectance based on chemical kinetics. *AAPG*, 74(10): 1559~1570.
- Tang Y, Perry J K, Jenden P D, Schoell M. 2000. Mathematical modeling of stable carbon isotope ratios in natural gases. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64: 2673~2687.
- Ungerer P, Pelet R. 1987. Extrapolation of oil and gas formation kinetics from laboratory experiments to sedimentary basins. *Nature*, 327: 52~54.
- Ungerer P, Behar F, Villalbe M, et al. 1988. Kinetic modeling of oil cracking. *Org. Geochem.*, 13: 857~868.
- Xiong Y Q, Geng A S, Wang Y P, et al. 2001. Kinetic simulating experiment on the secondary hydrocarbon generation of kerogen. *Science in China (Series D)*, 31(4): 315~320.
- Xiong Yongqiang, Geng Ansong, Liu Jinzhong, et al. 2002. Kinetic simulating experiment combined with GC-IRMS analysis: Application to identification of effective gas source rock. *Geochimica*, 31(1):21~25 (in Chinese with English abstract).

Pyrolysis Kinetics of Pure $n\text{-C}_{18}\text{H}_{38}$ (I): Gaseous Hydrocarbon and Carbon Isotope Evolution

ZHANG Haizu^{1,2)}, XIONG Yongqiang¹⁾, LIU Jinzhong¹⁾, LIAO Yuhong^{1,2)}, GENG Ansong¹⁾

1) *The State Key Laboratory of Organic Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou, 510640*

2) *Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100039*

Abstract

The purpose of this study is to reveal the composition and carbon isotopic variation of gaseous hydrocarbon including methane, ethane and propane by combining the kinetic simulating experiment of pure $n\text{-C}_{18}\text{H}_{38}$ and the GC-IRMS analysis of methane, ethane and propane in the pyrolysates. The results of this experiment can be used in natural conditions by applying the kinetic parameters of methane. Extrapolation of these kinetic parameters to geological heating rates suggests that methane thermally cracks from alkane generates in condition of $150^{\circ}\text{C} < t < 200^{\circ}\text{C}$ ($1.0\% < \text{Easy}\%R_o < 2.0\%$) and the relationship between $\delta^{13}\text{C}_{1\sim3}$ and $\text{Easy}\%R_o$ is affected by the heating rate.

Key words: n -octadecane; kinetics; carbon isotope; GC-IRMS; gaseous hydrocarbon

~~~~~