O PRAWIDŁOWOŚCIACH W SKŁADZIE WYSOKODROBINOWEJ CZĘŚCI ROP POLSKICH

Praca stanowiąca podstawę do ubiegania się

o tytuł doktora

wykonana przez mgr inż. Annę Pawłowską - Marzec

w Katedrze Technologii Nafty i Paliw Płynnych

Politechniki Śląskiej w Gliwicach

Promotor: Prof. dr inż. Włodzimierz Kisielow

Gliwice, dnia 12.V.1962r.

T r e ś ć

str.

WSTĘP 1

PRZEGLĄD LITERATURY ZAGADNIENIA

I. Technologia produkcji olejów smarowych o wysokim wskaźniku lepkości

1. Krótki przegląd metod produkcji olejów mineralnych 3

2. Własności eksploatacyjne a skład chemiczny olejów mineralnych 8

a/ Własności lepkościowo-temperaturowe olejów mineralnych oraz metody ich pomiaru 10

b/ Własności lepkościowo-temperaturowe a struktura węglowodorów 14

3. Zagadnienie wyboru schematu przeróbki olejowych destylatów oraz wyboru surowca do produkcji olejów o wysokim wskaźniku lepkości 15

II. Zagadnienie genezy ropy naftowej oraz jej geochemicznych przeobrażeń 18

1. Genetyczne zależności między grupowymi składnikami rop naftowych w świetle danych literatury 22

2. Wiek złóż-kolektorów ropy a wiek ropy 27

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

str.

I. Ogólna charakterystyka geologiczna oraz niektóre własności polskich rop 29

II. Metodyka badania wysokomolekularnej części rop 31

1. Wydzielanie składników grupowych 31

a/ Wydzielanie asfaltenów, żywic i węglowodorów parafinowych 31

b/ Wydzielanie węglowodorów naftenowo-parafinowych i aromatycznych 33

2. Badanie własności węglowodorowych składników grupowych 37

a/ Pomiary własności fizycznych 37

b/ Analiza elementarna 38

c/ Analiza strukturalna 39

d/ Analiza widmowa węglowodorów naftenowych w obszarze podczerwieni 39

e/ Pomiary kąta stratności i oporności właściwej węglowodorów naftenowych 40

3. Odczynniki 40

4. Uwagi dotyczące zastosowanej metodyki wydzielania i badania grupowych składników 41

III. Wyniki oraz dyskusja wyników 42

1. Skład grupowy pozostałości destylacyjnych rop 42

2. Własności fizyczne i skład strukturalny węglowodorowych składników grupowych 43

str.

3. Analiza elementarna węglowodorów naftenowych 45

4. Analiza widmowa w zakresie podczerwieni węglowodorów naftenowych 46

5. Pomiar kąta stratności oraz oporności właściwej węglowodorów naftenowych, wydzielonych z niektórych rop 52

WNIOSKI

I. Wybór surowca do produkcji olejów o wysokim wskaźniku lepkości 53

II. Próby zastosowania badań grupowego i strukturalnego składu wysokodrobinowej części rop w geochemii ropy naftowej 57

1. Genetyczne zależności między niektórymi grupowymi składnikami polskich rop 57

2. Podobieństwo węglowodorów naftenowych, wydzielonych z różnych rop a zagadnienie procesu przeobrażenia ropy naftowej w złożach 58

LITERATURA cytowana 60

WSTĘP

W związku z systematycznymi badaniami polskich rop, prowadzonymi w Katedrze Technologii Nafty i Paliw Płynnych Politechniki Śląskiej, podjęto badania wysokomolekularnej części rop, stanowiącej potencjalny surowiec do produkcji olejów mineralnych.

Odmienność metod badania wysokomolekularnej części rop oraz produktów jej przeróbki w porównaniu z metodami badania frakcji benzynowych i naftowych, sprawiła, iż z wszystkich badanych rop oddestylowano frakcje do temperatury 330°C, t.j. do temperatury, którą przyjmuje się za granicę odbioru t.zw. produktów białych.

Istotne różnice między metodami badania destylatów paliwowych i olejowych wynikają z faktu, iż te ostatnie stanowią znacznie bardziej złożone mieszaniny substancji. Chemia ropy naftowej dysponuje obecnie metodami, pozwalającymi na wyczerpujące badania składu lekkich destylatów, natomiast nie dysponuje metodami, umożliwiającymi poznanie indywidualnego składu chemicznego destylatów olejowych i olejów.

W związku z brakiem wyczerpujących wiadomości o budowie substancji wchodzących w skład wysokomolekularnej części rop, pozostają nie wyjaśnione w dużej mierze zależności między składem chemicznym rop i produktów ich przeróbki a eksploatacyjnymi własnościami produktów. W konsekwencji

tego stanu, dobór surowca do produkcji różnych gatunków olejów mineralnych jak i wybór schematu technologicznej przeróbki określonego surowca oparty jest w znacznej mierze na empirycznych przesłankach, niejednokrotnie nie znajdujących pełnego uzasadnienia w miarę pogłębiania wiedzy z zakresu chemii ropy naftowej.

Badania wysokomolekularnej części rop polskich oraz porównanie niektórych ich własności na przykładzie kilkudziesięciu rop, zostały podjęte w nadziei, iż pozwoli to na ustalenie kryteriów wyboru surowca do produkcji olejów silnikowych, izolacyjnych oraz innych, wymagających wysokiego stopnia rafinacji.

W związku z szeroko rozpowszechnionym poglądem, iż proces przeobrażenia ropy w złożach wiedzie do zwiększenia zawartości lekkich frakcji, należy traktować wysokomolekularną część ropy jako bardziej pierwotną formę materii. Z tego względu spodziewano się, że pozostałości destylacyjne będą również stanowiły interesujący materiał do badań nad genezą ropy naftowej i zagadnieniem jej geochemicznych przemian.

PRZEGLĄD LITERATURY ZAGADNIENIA

I. Technologia produkcji olejów smarowych o wysokim wskaźniku lepkości

1. Krótki przegląd metod produkcji olejów mineralnych

Produkcja olejów mineralnych z ropy naftowej została podjęta po raz pierwszy przed kilkudziesięciu laty w związku z narodzinami motoryzacji. Stosowane od wieków jako środki smarujące tłuszcze roślinne i zwierzęce oraz ropa naftowa w naturalnej postaci /wykorzystywana w tych okolicach, gdzie występowała w formie wycieków na powierzchnię ziemi/ zostały zastąpione przez produkty przeróbki ropy naftowej. Rozwój technologii wyrobu olejów mineralnych podobnie jak i technologii otrzymywania paliw jest odtąd ściśle związany z rozwojem motoryzacji, mechanizacji oraz energetyki.

W początkowym okresie rozwoju przemysłu rafineryjnego wymagania stawiane przez użytkowników olejów mineralnych nie były wygórowane. Oprócz odpowiedniej lepkości wymagano by olej posiadał jasną barwę, by nie zmieniał własności w okresie magazynowania oraz nie posiadał odrażającego zapachu. Oleje takie produkowano z destylatów rafinując je kwasem siarkowym i ługiem sodowym. Niewielki popyt pozwalał na to, by do przeróbki rafineryjnej kierować jedynie ropy bezparafinowe lub lekkie olejowe destylaty rop parafinowych, dające się bez trudności odparafinowywać na drodze oziębiania i odfiltrowywania węglowodorów o wysokiej temperaturze krzepnięcia.

Wzrost zapotrzebowania na oleje o wysokiej lepkości zmusił do opracowania metod rafinacji i odparafinowania destylatów o dużej lepkości a nawet pozostałości destylacyjnych. Takie destylaty rafinowano kwasem siarkowym a neutralizowano przez przedmuchiwanie przegrzaną do temperatury 200 - 225°C parą wodną. Stosowano również rafinację kwasowo-ługową po uprzednim zmieszaniu destylatu z olejem solarowym celem zmniejszenia lepkości. Po rafinacji olej solarowy oddestylowywano. Obok tych dwu metod do przeróbki pozostałości destylacyjnych rop o niskiej zawartości żywic stosowano metodę filtracji lub kontaktowania z ziemiami odbarwiającymi /1, 2/. Odparafinowanie destylatów o dużej lepkości przeprowadzano metodą wymrażania po uprzednim rozcieńczeniu benzyną.

W związku z postępem i zmianami w dziedzinie motoryzacji, eksploatacja olejów produkowanych wymienionymi metodami wykazała, iż oleje te posiadają szereg wad. Najistotniejsza wada polegała na tym, że oleje tworzyły na częściach silników osady koksowe - nagary. W związku z tym dalszy rozwój technologii olejów silnikowych zmierzał do opracowania metod umożliwiających uzyskanie produktów o znacznie większej odporności na utlenienie a ponadto o korzystniejszych własnościach lepkościowo-temperaturowych oraz skuteczniej chroniących przed korozją powierzchnię metalu. Wymagało to opracowania nowych metod rafinacji, ponieważ dotychczasowe pozwalały na uzyskanie produktów o pożądanych własnościach ale z niską wydajnością. Ponadto koszty produkcji wzrosły na skutek znacznego zużycia kwasu siarkowego. Pojawił się trudny do rozwiązania problem zużytkowania dużych ilości odpadów porafinacyjnych.

W rezultacie opracowano i w krótkim czasie rozpowszechniono w przemyśle rafineryjnym metody rafinacji i odparafinowania oparte na procesach usuwania niepożądanych składników przy użyciu selektywnie działających rozpuszczalników. Metody te pozwalały na uzyskanie produktów o pożądanych własnościach ze znacznie większą wydajnością, ponadto ułatwiały proces rafinacji destylatów o wysokiej lepkości.
W odróżnieniu od metod poprzednio stosowany metody nowe z reguły są realizowane jako procesy ciągłe. Metody rafinacji selektywnymi rozpuszczalnikami zajęły w technologii olejów przodujące miejsce po drugiej wojnie światowej i należy spodziewać się, iż nastąpi dalszy wzrost globalnej produkcji olejów przy ich zastosowaniu /2, 3/.

Procesy r a f i n a c y j n e polegające na u s u w a n i u składników o niekorzystnych własnościach eksploatacyjnych, dostarczają produktów smarowych powszechnego użytku. Okazuje się jednak, że wymagania, jakim powinny odpowiadać środki smarujące przeznaczone do pracy w szczególnych warunkach, np. w technice rakietowej, w komunikacji w trudnych warunkach klimatycznych oraz w technice wojennej, przekraczają potencjalne możliwości tkwiące w surowcu.
W związku z tym poczęto stosować substancje syntetyczne jako d o d a t k i, polepszające własności eksploatacyjne olejów mineralnych.
Do roku 1940 postęp w zakresie technologii produkcji środków smarujących polegał na ulepszaniu metod rafinacji i opracowywaniu dodatków syntetycznych, polepszających własności bazy olejowej /4/. Bardzo intensywne badania nad mechanizmem działania dodatków, pozwoliły w następnym okresie na podję-

cie produkcji syntetycznych olejów smarowych, których określone własności eksploatacyjne znacznie przewyższają własności odpowiednich olejów mineralnych /5/. Należy spodziewać się, iż w najbliższej przyszłości produkcja syntetycznych olejów będzie wykazywała tendencję wzrostu /4/. Nie mniej jednak większa część środków smarujących będzie jeszcze przez długie lata produkowana na bazie olejów mineralnych w związku z bogactwem zapasów ropy naftowej, niskimi cenami produktów jej przeróbki oraz dzięki temu, iż produkty te w wielu dziedzinach zastosowania odpowiadają całkowicie wymaganiom.

Nieustanny rozwój motoryzacji wywołuje dynamiczny wzrost zapotrzebowania na oleje mineralne. W związku z tym w technologii produkcji tych olejów na bazie ropy naftowej kształtują się nowe kierunki, które zmierzają do obniżenia kosztów produkcji, pełniejszego wykorzystania potencjalnych własności surowca, rozszerzenia bazy surowcowej przez wykorzystanie rop siarkowych oraz surowców wtórnych, np. destylatów pochodzących z procesów krakingu termicznego i katalitycznego.

Na szczególną uwagę zasługuje, znajdujące się obecnie w centrum zainteresowania zagadnienie produkcji olejów metodami, opartymi na procesach katalitycznej hydrogenacji. W przeciwieństwie do realizowanych obecnie w przemyśle rafineryjnym metod r a f i n a c j i, procesy katalitycznej hydrogenacji nie usuwają większości węglowodorów aromatycznych, lecz zmieniają ich własności na korzystne, natomiast w sposób selektywny usuwają związki siarki, azotu i tlenu. Proces katalitycznej h y d r o g e n a c j i jest obecnie

przedmiotem badań laboratoryjnych oraz w skali półtechnicznej i przemysłowej w licznych ośrodkach /6, 7, 8, 9, 10, 11, 12/. Z doświadczeń tych wynika, iż zarówno proces wysoko- jak i nisko-ciśnieniowej hydrogenacji powinien w przyszłości odegrać dominującą rolę w produkcji olejów mineralnych z następujących przyczyn: wydajność produktów jest znacznie wyższa niż przy zastosowaniu metod rafinacji; wyeliminowany został problem zużytkowania ekstraktów porafinacyjnych; rozwiązany został problem przeróbki rop siarkowych na produkty wysokiej jakości.
Wydaje się jednak, że nie dostatecznie wyjaśniono zagadnienie, czy każda ropa poddana przeróbce metodami hydrogenacji dostarczy olejów o lepszych lub conajmniej nie gorszych własnościach w porównaniu z olejami otrzymanymi drogą rafinacji. Wiąże się to z zagadnieniem różnic w strukturze cyklicznych węglowodorów naftenowych i aromatycznych oraz różnic w strukturze węglowodorów aromatycznych, pochodzących z różnych rop.

Na uwagę zasługują również procesy rafinacji selektywnie działającymi adsorbentami. Procesy tego typu stosowane były w technologii olejów mineralnych od dawna - z reguły jednak nie stanowiły odrębnych, samodzielnych procesów a odgrywały rolę pomocniczych operacji rafinacyjnych. W ostatnich latach daje się zaobserwować wzrost zainteresowania adsorpcyjnymi metodami rafinacji /13/. W roku 1951 uruchomiono w Z.S.R.R. produkcję olejów izolacyjnych i silnikowych /14/. W roku 1954 w Anglii - produkcję olejów silnikowych i turbinowych /15/, a w roku 1957 Nyul i Vamos /16/ publikują opis tech-

nicznej instalacji produkującej oleje białe, izolacyjne i silnikowe. Na szczególną uwagę zasługuje koncepcja /8/ sprzężenia procesu rafinacji adsorpcyjnej z procesem hydrogenacji - problem regeneracji adsorbenta, zawierającego tlenki żelaza rozwiązano w ten sposób, że równocześnie uzyskuje się wodór, wykorzystywany następnie do hydrogenacji.

2. Własności eksploatacyjne a skład chemiczny olejów mineralnych

Zagadnienie zależności własności eksploatacyjnych olejów mineralnych od ich składu chemicznego nie zostało dotąd ostatecznie rozwiązane /17/. Przyczyną tego stanu jest fakt, iż nadal pozostaje niewyjaśniony problem indywidualnego składu chemicznego złożonej mieszaniny, jaką stanowią destylaty, frakcje olejowe oraz produkty ich rafineryjnej przeróbki.

W latach trzydziestych Amerykański Instytut Naftowy - API podjął prace nad rozdziałem typowej amerykańskiej ropy naftowej na indywidualne składniki. Prace te są nadal kontynuowane przez API w ramach programu badań - Research Project No 6 oraz pokrewnych: Research Project No 2o, 42, 48, 52 /18/. Na V-tym Światowym Kongresie Naftowym w New York Rossini i Mair, kierujący badaniami objętymi programem RP No 6 zreferowali osiągnięcia API w tej dziedzinie /19/ - wydzielono z ropy Ponca City 169 węglowodorów, które stano-

wią 45,5% wag. badanej ropy. Z tej ilości jedynie 16 węglowodorów wchodzi w skład destylatów olejowych. Z doświadczeń API wynika, iż badanie składu rop a zwłaszcza ich wysokomolekularnej części na drodze wydzielania indywidualnych związków jest trudne i czasochłonne, mimo iż jest prowadzone przy pomocy nowoczesnych metod rozdziału i identyfikacji /2o/.

Odmienny kierunek badań nad tym zagadnieniem został podjęty przez L.A. Mikeska'ę /21, 22/ kontynuowany następnie przez Hugel'a, Landa'ę, Suida'ę, Lerer'a oraz przez S.Pilata i E.Neyman-Pilat /23,24/. Syntetyzowano węglowodory o temperaturze wrzenia zawartej w zakresie temperatur wrzenia destylatów olejowych, badano ich własności fizyczne oraz niektóre eksploatacyjne a następnie porównywano z własnościami odpowiednich, wąskich frakcji olejów mineralnych. W ten sposób drogą pośrednią uzyskiwano informacje o strukturze węglowodorów wchodzących w skład frakcji olejowych. Na szczególną uwagę zasługują prace S.Pilata i E.Neyman-Pilatowej - syntetyzowane przez nich węglowodory wykazywały wysoki stopień czystości a ponadto ściśle określoną strukturę.

Oba wyżej wspomniane kierunki badań nie wyjaśniły ostatecznie składu i struktury wysokomolekularnej części rop ani też - wpływu składu na własności eksploatacyjne. Nie mniej jednak wiele w tej dziedzinie dokonano.

W dużej mierze znany jest wpływ struktury węglowodorów na własności lepkościowo-temperaturowe oraz temperaturę krzepnięcia /23, 25, 26/. Wyjaśniono podstawowe zagadnienia w dziedzinie odporności na utlenienie węglowodorów w zależ-

ności od ilości i jakości układów cyklicznych oraz długości i rozgałęzienia podstawników parafinowych, wreszcie - symetrii drobin /27, 28/.
Podjęto również badania nad substancjami powierzchniowo-czynnymi zawartymi w olejach mineralnych, wywierającymi wpływ na własności smarne i dyspergujące /29, 3o/.
Do zagadnień będących obecnie przedmiotem dociekań należy wpływ struktury węglowodorów na ich niektóre własności elektryczne /kąt stratności, oporność właściwa/ związane z problemem produkcji olejów izolacyjnych /31 - 36/.

Wyjaśniono, że żaden ze składników grupowych destylatów olejowych nie dysponuje całym zespołem dodatnich własności eksploatacyjnych. Np. znaczną odporność na utlenienie posiadają policykliczne węglowodory aromatyczne, natomiast ich własności lepkościowo-temperaturowe, odporność termiczna są znacznie niższe od dopuszczalnych /25, 27/.
Najwyższe wskaźniki lepkości posiadają węglowodory parafinowe - te jednak nie mogą wchodzić w skład olejów smarowych ze względu na zbyt wysokie temperatury krzepnięcia.
Korzystne wskaźniki lepkości wykazują węglowodory naftenowo-parafinowe, ale ich odporność na utlenienie, własności antykorozyjne, smarność oraz zdolność dyspergowania "nagarów" jest znacznie niższa od wymaganych /37/.

a/ Własności lepkościowo-temperaturowe olejów mineralnych oraz metody ich pomiaru

Jedną z podstawowych eksploatacyjnych własności jest zmiana lepkości z temperaturą. Szczególnie ważne jest to zjawisko w tym wypadku, gdy rozruch mechanizmu następuje

w temperaturze znacznie niższej, od tej, która panuje na powierzchni trącej w warunkach pracy mechanizmu. Idealnym środkiem smarującym byłaby taka substancja, która nie zmieniałaby lepkości pod wpływem zmian temperatury. Zbyt duża lepkość oleju w temperaturze, w której następuje rozruch mechanizmu może uniemożliwić jego uruchomienie lub znacznie je utrudnić. To niepożądane zjawisko urasta do problemu, gdy mechanizm pracuje periodycznie i to w taki sposób, że okres bezczynności jest dostatecznie długi, by po cyklu pracy spowodować ochłodzenie powierzchni trących do temperatury otoczenia. Dotyczy to olejów silnikowych, szczególnie w okresie zimowej eksploatacji lub w warunkach arktycznych. Problem zmniejszenia zużycia energii na pokonanie tarcia zasługuje na uwagę ze względu na doniosłą rolę, jaką odgrywa mechanizacja i motoryzacja w gospodarce. Vogelpohl /38/ ocenia, iż 1/3 do 1/2 całkowitej energii produkowanej na świecie jest pochłaniana przez tarcie.

Zależność lepkości od temperatury stanowi podstawę klasyfikacji olejów smarowych. Wprowadzono kilka metod przy pomocy których charakteryzuje się nachylenie krzywych, będących obrazem tej zależności. Najczęściej stosowaną w praktyce metodą jest oznaczenie nachylenia krzywej lepkościowo-temperaturowej przez porównanie jej z krzywymi dla dwu, przyjętych jako wzorce, olejów. Dean i Davis /39/ przyjęli dla serii olejów produkowanych z rop kalifornijskich, o stromej krzywej lepkościowej, wskaźnik lepkości = 0, dla serii olejów z rop pensylwańskich - wskaźnik lepkości = 100. Metoda

Dean'a i Davis'a pozwala na określenie charakteru krzywej lepkościowej na podstawie pomiaru lepkości badanego oleju w temperaturze 210°F i 100°F, przy pomocy jednej liczby. Druga konwencjonalna metoda oznaczania nachylenia krzywej opracowana została przez Walther'a i Ubbelohde'go /40/. Zależność lepkości od temperatury dla olejów mineralnych ujęto w postaci liniowej funkcji. Pozwala ona na określenie t.zw. wysokości biegunowej oleju zależnej od nachylenia krzywej lepkościowo-temperaturowej na podstawie pomiaru lepkości w dwu dowolnych temperaturach..
Trzecią, dość rozpowszechnioną metodą porównywania zmian lepkości z temperaturą jest wyznaczanie stałej lepkościowo-gęstościowej, zaproponowanej przez Hill'a i Coats'a. Stałą tę oblicza się na podstawie pomiaru lepkości i gęstości w jednej określonej temperaturze. Oprócz wyżej wymienionych metod pewne zastosowanie znalazły współczynniki podające stosunek lepkości mierzonych w dwu temperaturach: 100°F i 210°F lub 50°C i 100°C. Rzecz jasna, iż ten sposób oddaje usługi jedynie wówczas, gdy porównuje się oleje wykazujące tę samą lepkość w jednej z wymienionych temperatur. Ponadto istnieje szereg metod porównywania nachylenia krzywej lepkościowo-temperaturowej /40, 41/ które z przyczyny zbyt skomplikowanych obliczeń nie znalazły praktycznego zastosowania.

Postęp związany z zastosowaniem metod rafinacji selektywnymi rozpuszczalnikami oraz syntetycznych dodatków w produkcji olejów mineralnych sprawił, że żadna ze stosowanych dotąd metod klasyfikacji nie spełnia swego zadania w stosunku

do olejów, wykazujących znacznie mniejszą zależność lepkości od temperatury od produkowanych uprzednio. Wynika to zasadniczo z dwu przyczyn:

1/ skala wzorców dotychczas stosowana nie obejmuje dostatecznie szerokiego zakresu własności,

2/ odmienny fizyczny charakter zjawiska zmiany lepkości z temperaturą olejów mineralnych zawierających wysokomolekularne /rzędu kilkudziesięciut tysięcy jednostek/ syntetyczne substancje.

W związku z tym na IV-tym Światowym Kongresie Naftowym powołano komitet, którego zadaniem było przeprowadzenie krytycznego przeglądu dotychczasowych i nowo proponowanych metod klasyfikacji olejów pod względem ich własności lepkościowo-temperaturowych oraz - opracowanie nowej, lepszej metody klasyfikacji. Na V-tym Światowym Kongresie Naftowym w New York przedstawiono rezultaty pracy komitetu /41, 42/. Stwierdzono, że najbardziej rozpowszechniona metoda klasyfikacji na podstawie wskaźnika lepkości /norma ASTM/ /43/ nie daje się stosować do produktów o wskaźniku wyższym od 125. W zakresie wartości wskaźnika 100 - 125 oleje różniące się nachyleniem krzywej lepkościowo-temperaturowej mogą mieć ten sam wskaźnik, jeśli ich lepkość w 100°F jest identyczna. Na odwrót, oleje wykazujące takie samo nachylenie krzywej posiadają różne wartości wskaźnika, jeśli ich lepkości w temperaturach 210 i 100°F są różne. W związku jednak ze znaczną popularnością tej metody postanowiono w pierwszym rzędzie skorygować skalę dla wartości powyżej 100 pozostawiając ją - dla wartości poniżej 100 bez zmian. W następnym etapie zosta-

nie opracowana metoda klasyfikacji oparta na podstawach teoretycznych, eliminująca konwencjonalne wzorce i empiryczne stałe.

b/ Własności lepkościowo-temperaturowe a struktura w-ów

Na podstawie własności syntetycznie otrzymanych węglowodorów ustalono wpływ struktury drobin na charakter krzywej lepkościowo-temperaturowej /21, 23, 26, 44, 45/. Stwierdzono, że:

1/ nachylenie krzywej lepkościowo-temperaturowej nie zależy w sposób zasadniczy od tego, czy pierścienie mają charakter aromatyczny czy nasycony. Redukcja pierścieni aromatycznych do naftenowych wywołuje jedynie wzrost lepkości.

2/ wzrost długości podstawników parafinowych wyraźnie zmniejsza stromiznę krzywej.

3/ rozgałęzienie podstawnika powoduje spadek wskaźnika lepkości.

4/ cyklizacja wywołuje wzrost lepkości tym silniejszy, im jest więcej pierścieni w drobinie.

Wydaje się, iż czynnikiem decydującym o charakterze zmiany lepkości z temperaturą węglowodorów jest skłonność do asocjacji, uzależniona w sposób istotny od struktury drobin. Rezultaty badań olejów mineralnych, przeprowadzanych przy pomocy statystycznych metod analizy strukturalnej[x/] potwier-

---

x/ Metody tego typu wprawdzie nie są w stanie dostarczyć wyczerpujących informacji o strukturze drobin w szczególności - o strukturze podstawników parafinowych, pozwalają jednak obliczyć średnią ilość pierścieni naftenowych i aromatycznych oraz przeciętną zawartość atomów węgla wchodzących w skład podstawników parafinowych.

dzają wyżej przytoczone wnioski /37, 46-5o/.

3. Zagadnienie wyboru schematu przeróbki olejowych destylatów oraz wyboru surowca do produkcji olejów o wysokim wskaźniku lepkości

Analiza obecnego stanu w technologii produkcji olejów smarowych oraz perspektyw jej rozwoju nakłania do wniosku, iż jeszcze przez wiele lat produkcja ta będzie opierać się na metodach r a f i n a c j i olejowych destylatów ropy naftowej. Metody te winny zmierzać do maksymalnego wykorzystania potencjalnych, ~~pozytywnych~~ korzystnych własności eksploatacyjnych, właściwych surowcowi niezależnie od tego czy następnie zastosuje się syntetyczne dodatki polepszające własności olejów, czy też nie.
Jak wspomniano wyżej, żaden składnik grupowy olejowych destylatów nie wykazuje całego zespołu korzystnych własności eksploatacyjnych. Ten fakt dyktuje konieczność podporządkowania reżimu rafinacji zasadzie specjalizacji, polegającej na otrzymywaniu bazy olejowej wykazującej jedną określoną własność eksploatacyjną w optymalnej formie.

Wydaje się, że produkcja olejów o wysokim wskaźniku lepkości powinna być realizowana w przemyśle rafineryjnym według następującej koncepcji:
destylat należy rafinować tak energicznie, jak to jest konieczne, by uzyskać rafinat o najlepszych własnościach lepkościowo-temperaturowych możliwych do otrzymania przy przeróbce danego surowca. Pozostałe własności można poprawić

stosując dodatki uszlachetniające. Postępowanie takie jest uzasadnione, ponieważ:

1/ nie celowym wydaje się stosowanie dodatków w tym wypadku, gdy odpowiednia rafinacja może doprowadzić do uzyskania żądanego wskaźnika lepkości. Ponadto zdaniem Pietrowa /51/ ostatecznie nie rozstrzygnięto jeszcze problemu, czy celowym jest stosowanie dodatków polepszających wskaźnik lepkości przy produkcji olejów, eksploatowanych w nieco wyższych temperaturach i przy większej ilości obrotów, niż ma to miejsce w obecnie najpopularniejszych typach silników. Dodatki takie ulegają depolimeryzacji pod wpływem temperatury, działania tlenu jak i mechanicznych czynników /51, 52/.

2/ stwierdzono, że im wyższy wskaźnik lepkości posiada baza olejowa, tym mniejszych ilości substancji trzeba dodać by uzyskać olej o żądanym wskaźniku /53/.

3/ wszystkie dodatki powodują znaczny wzrost lepkości uzależniony między innymi od koncentracji. W rezultacie oleje o stosunkowo niskiej lepkości musiano by produkować z lekkich destylatów, które jednak nie mogą być stosowane ze względu na zbyt niską prężność par /52/.

Zagadnienie wyboru surowca do produkcji olejów silnikowych ulega ewolucji wraz z rozwojem technologii.
W początkowym okresie przerabiano wyłącznie destylaty rop bezparafinowych, ponieważ odparafinowanie średnich i ciężkich destylatów olejowych metodą oziębiania i filtracji związane było ze znacznymi trudnościami.
Te trudności zostały usunięte z chwilą opracowania i rozpow-

szechnienia metod odparafinowania przez oziębienie w obecności selektywnych rozpuszczalników. Odtąd daje się zaobserwować tendencja do traktowania rop parafinowych jako najodpowiedniejszego surowca do produkcji olejów nie tylko o dobrych własnościach lepkościowych /54/ ale również o korzystnych pozostałych własnościach /55, 56/.
Tendencja ta wydaje się słuszna nie tylko dlatego, że potwierdza ją doświadczenie przemysłu rafineryjnego, ale też z tej przyczyny, iż znajduje uzasadnienie w coraz bardziej obecnie popularnych poglądach na zależności genetyczne między podstawowymi składnikami grupowymi ropy. W szczególności rozpowszechniony jest pogląd, że zawartość parafiny w ropie związana jest ze stopniem jej przeobrażenia /57/, który z kolei wywiera wpływ zarówno na zawartość węglowodorów naftenowo-parafinowych jak i ich strukturę /58/.

POLITECHNIKA ŚLĄSKA BIBLIOTEKA GŁÓWNA w Gliwicach

II. Zagadnienie genezy ropy naftowej oraz jej geochemicznych przeobrażeń

Zagadnienie genezy ropy naftowej jest trudne i złożone. O trudności problemu świadczy fakt, iż mimo ogłoszenia w okresie blisko stuletnim licznych prac, traktujących o tym zagadnieniu, ani jedna z zawartych w nich hipotez nie może być uważana za sprawdzoną i obowiązującą. Złożony charakter tego zagadnienia wynika z konieczności współpracy nad jego rozwiązaniem przedstawicieli licznych i różnych dyscyplin naukowych - chemików specjalizujących się w dziedzinie chemii ropy naftowej i geochemii, geofizyków, litologów i wreszcie geologów zajmujących się poszukiwaniem złóż ropy naftowej. Obecnie każdy fragment zagadnienia genezy ropy jest przedmiotem sporów autorów i zwolenników niejednokrotnie diametralnie różnych hipotez.

Wyjątkiem, co do którego panuje zgodność poglądów wśród przeważającej większości jest zagadnienie pochodzenia pramaterii ropy: obecnie przyjmuje się, że ropa jest produktem pochodzenia organicznego a nie, jak przypuszczano początkowo nieorganicznego. Przeważa zdanie, że pramaterią była flora i fauna olbrzymich zbiorników wodnych minionych epok geologicznych. Występowanie ropy jest związane z utworami brzeżnymi, często lagunowymi lub - płytkiego morza /59/.
Niektórzy utrzymują, że ropa jest jedynie produktem akumulacji węglowodorów występujących w pramaterii a nie - produktem jej przemiany /60, 61/. Temu poglądowi przeczy fakt,

że wśród węglowodorów, wydzielonych z żywych organizmów roślinnych i zwierzęcych oraz z substancji organicznej występującej w młodych czwartorzędowych złożach osadowych, nie stwierdzono obecności lekkich węglowodorów /60, 62/ lub stwierdzono nieznaczne tylko ich ilości /63/. Wyjątek stanowi metan, który występuje w owych złożach w znacznych ilościach. Obecność lekkich węglowodorów w ropie naftowej traktuje się jako cechę charakterystyczną wszystkich rop, wyróżniającą je spośród pozostałych kopalin organicznych. Według niektórych poglądów tak ropa jak i węgiel kamienny powstać miały z tej samej pramaterii /64, 65/.

Zagadnieniem następnym, nierozwiązanym dotąd jest problem: gdzie i w jakich warunkach rozpoczyna się właściwy proces ropotwórczy. W latach trzydziestych, po ukazaniu się szeregu publikacji C.E. Zo Bell i współpracowników /66/, znaczną popularność zyskał pogląd, iż proces ten zaczyna się już w pierwszym stadium formowania złóż osadowych i że dominującą rolę odgrywają przy tym bakterie anaerobowe. Ponadto stwierdzono zostało, że pod wpływem działania bakterii potencjał oksydacyjno-redukcyjny środowiska przybiera niskie ujemne wartości co sprzyja powstawaniu substancji bitumicznych /67/. Stwierdzono także, że pewne bakterie posiadają zdolność do syntezy węglowodorów /68/. Zdaniem Porfiriewa /65/, autora paragenetycznego schematu powstawania ropy naftowej i węgla kamiennego, długość działania okresu bakterii jest jednym z istotnych czynników, warunkujących powstanie ropy a nie węgla z tej samej pramaterii. Dalsze badania wykazały jednak, że rola bakterii nie może być aż tak wybitna,

przede wszystkim dlatego, że ich ilość gwałtownie maleje wraz z głębokością /6o/. W strefie działania bakterii stwierdzono wprawdzie obecność węglowodorów, ale w tak małych ilościach /6o, 63/, że kwestionowano w ogóle możliwość ich akumulacji. Ponadto nie udało się udowodnić, iż substancja organiczna, towarzysząca szczepom owych bakterii jest złożoną mieszaniną węglowodorów podobną do tej, jaką reprezentuje każda ropa. Prawdopodobnie rola bakterii polega na uwolnieniu pramaterii /w stadium diagenezy/ od znacznej ilości tlenu, siarki i azotu na drodze biochemicznego rozkładu substancji zawierających owe pierwiastki /69, 7o/.

Według niektórych autorów /69/ substancje odporne na działanie bakterii, ulegają właściwemu procesowi ropotwórczemu na znacznych głębokościach pod wpływem ciepła, ciśnienia, katalitycznego działania minerałów oraz promieniowania radioaktywnego.

Nie ustalono dotąd, w sposób bezsporny, czy proces ropotwórczy odbywał się w wysokiej temperaturze /powyżej 3oo - 4oo°C/, czy też charakterystyczny jest dlań niskotemperaturowy przebieg reakcji. Ten ostatni pogląd zdecydowanie przeważa a jednym z dowodów ma być obecność substancji rozkładających się w wyższych temperaturach /niektóre związki siarki, porfiryny/. Dowodu tego nie uznają za wystarczający zwolennicy wysokotemperaturowej genezy ropy naftowej /65/ wychodząc z założenia, że substancje te mogły dostać się do ropy już po okresie oddziaływania wysokiej temperatury.

Według Snarskiego /71/ ropa naftowa jest mieszaniną związków z których pewne /wysokodrobinowe węglowodory aromatyczne

i fenole/ powstały w reakcjach wysokotemperaturowych, inne węglowodory, w szczególności naftenowe - w rezultacie reakcji przebiegających przy niskich temperaturach. Według tej koncepcji zmieszanie tych genetycznie odrębnych substancji nastąpiło dopiero w stadium akumulacji ropy.

Następne, wymagające wyjaśnienia zagadnienie dotyczy chemizmu procesu ropotwórczego oraz problemu migracji praropy w złoża piaskowców lub wapieni i wzajemnego związku między tymi zjawiskami. Wszystkie publikacje dotyczące pierwszego problemu, traktują go w sposób hipotetyczny, przy czym obok siebie egzystują hipotezy diametralnie różne.
Porfiriew /65/ przypisuje dominującą rolę reakcjom hydrogenacji w procesie ropotwórczym, przy czym źródłem niezbędnego w tej reakcji wodoru ma być rozkład wody towarzyszącej złożom substacji organicznej. Proces oddziaływania produktów rozkładu wody ma być drugim, obok działalności bakterii, czynnikiem powstawania ropy; w nieobecności wody substancja organiczna ulega karbonizacji w kierunku wytworzenia złóż węgla kamiennego.
Według Dobriańskiego /72, 73/ podstawą procesu ropotwórczego jest reakcja dysproporcjonowania wodoru, przebiegająca zgodnie z obowiązującą w całej przyrodzie tendencją do powstawania substancji o coraz to mniejszej energii swobodnej. Kosztem wodoru zawartego w substancji wyjściowej reakcja ta prowadzi do powstania związków organicznych o mniejszej i obok tego o większej zawartości wodoru niż w substancji wyjściowej.
Według Brooks'a /74/ rozkład kwasów tłuszczowych jest źródłem wodoru nieodzownego w procesach ropotwórczych.

Pojawiają się również publikacje, których autorzy, drogą kompilacji różnych koncepcji, próbują stworzyć pewien ogólny schemat przemian /18, 7o, 75/.
Trudno obecnie dokonać wyboru hipotezy najbardziej prawdopodobnej. Należy jednak zwrócić uwagę, iż występowanie ropy w złożach wszystkich formacji geologicznych /od kambru do trzeciorzędu/, rozmieszczenie zagłębi roponośnych we wszystkich częściach świata, narzuca konieczność wyboru takiego schematu przeobrażenia pramaterii w ropę, który zakłada, iż motorem przemian są czynniki o powszechnym i szerokim zakresie oddziaływania. Do podobnego wniosku nakłaniają rezultaty badań Rossini'ego /19/, który na podstawie wyników prac nad wydzielaniem indywidualnych związków i jednorodnych frakcji z kilku typowych rop amerykańskich, dochodzi do przekonania, iż wszystkie ropy składają się z tych samych związków a różnice we własnościach fizycznych i chemicznych rop i ich frakcji są następstwem różnic jedynie ilości, w jakich występują podstawowe składniki. Na tle tych rozważań na szczególną uwagę zasługuje hipoteza Dobriańskiego, według której siłą napędową procesu ropotwórczego jest powszechna w przyrodzie tendencja do powstawania substancji o coraz to mniejszym zasobie energii swobodnej.

1. Genetyczne zależności między grupowymi składnikami rop naftowych w świetle danych literatury

Nie wyjaśnione dotąd pozostaje zagadnienie czy podstawowe składniki każdej ropy, jakimi są poszczególne grupy węglowo-

dorów i związki niewęglowodorowe, powstały w reakcjach przebiegających niezależnie, czy też wiąże je jakaś genetyczna zależność.

Z możliwych genetycznych współzależności grupowych składników rop naftowych zestawiono w tablicy A te przemiany, na których uzasadnienie można znaleźć w literaturze dane doświadczalne.

Tablica A

Wzajemne przemiany niektórych składników grupowych rop naftowych

Lp.	Przemiany		
1	Węglowodory cykliczne	→	żywice
2	żywice	→	węglowodory cykliczne
3	żywice	→	węglowodory aromatyczne
4	węglowodory aromatyczne	→	żywice
5	węglowodory aromat. i naftenowo-aromat.	→	węglowodory naftenowe
6	węglowodory naftenowe	→	węglowodory aromat. i naftenowo-aromat.
7	węglowodory naftenowe o małej ilości podstawników parafinowych	→	węglowodory parafinowe
8	węglowodory parafinowe o wysokim stopniu rozgałęzienia	→	węglowodory naftenowe

W tablicy nie uwzględniono katalitycznych przemian węglowodorów, realizowanych w procesach przemysłowych w warunkach odbiegających znacznie od prawdopodobnych warunków geochemicznych.

Spośród składników niewęglowodorowych największą rolę przypisuje się w procesach genezy ropy naftowej związkom tlenowym, w szczególności żywicom. W konsekwencji przestarzałej teorii Engler'a i Höfer'a /76/ żywice należy uważać za produkty utlenienia węglowodorów cyklicznych /schemat 1/. W przeciwieństwie do tego obecnie przeważa pogląd, że substancje żywiczne w ropach stanowią resztę pierwotnej materii, która nie uległa pełnemu procesowi metamorfizmu /schemat 2/. Dobriański /72/ dowodzi, że zawartość żywic w ropie jest tym mniejsza im wyższy jest stopień przeobrażenia ropy. Stwierdza on ponadto /73/, że istnieje pewna proporcjonalność między zawartością żywic i węglowodorów aromatycznych w ropach, co ma wskazywać na genetyczny związek między tymi grupami połączeń /schematy 3 i 4/.

Galpern /73/ badając stosunki grupowych składników we frakcjach wrzących w zakresie 95 - 25o°C, dla 12 różnych rop, dochodzi do wniosku o istnieniu zależności genetycznej między węglowodorami naftenowymi i aromatycznymi /schemat 5 i 6/.
Dobriański /73/ jest zdania, że węglowodory naftenowe i ich homologi powstają z węglowodorów aromatycznych przez stopniowe uwodornienie i decyklizację /schemat 5/. Na poparcie swoich wywodów przytacza wyniki badań Groźnieńskiego Instytutu Naftowego /77/, dotyczące węglowodorów aromatycznych i naftenowych wydzielonych z wąskich frakcji destylujących w zakresie 32o - 5oo°C, pochodzących z 7 różnych rop naftowych. Z danych tych wynika, że:

1/ węglowodory aromatyczne i naftenowe o tej samej ilości

pierścieni w drobinach posiadają również zbliżoną ilość atomów węgla w podstawnikach parafinowych,

2/ węglowodory naftenowe o dwu pierścieniach posiadają średnio o 4,5 atomów węgla więcej w podstawnikach parafinowych od węglowodorów aromatycznych o trzech pierścieniach,

3/ węglowodory naftenowe o jednym pierścieniu posiadają średnio o 6,8 atomów węgla więcej w podstawnikach parafinowych od węglowodorów aromatycznych o trzech pierścieniach.

Autor stwierdza jednak, że brak dostatecznej ilości danych eksperymentalnych w literaturze nie pozwala na ostateczne wyjaśnienie zagadnienia zależności genetycznej między węglowodorami aromatycznymi i naftenowymi.

Prawdopodobieństwo schematu 5 potwierdzają również doświadczenia Siergiejenki i Gordasza /78/, polegające na ogrzewaniu węglowodorów naftenowo-aromatycznych w atmosferze azotu, w temperaturze 3oo - 35o°C w ciągu 4o godzin w wyniku czego otrzymano znaczną ilość węglowodorów naftenowych oraz aromatycznych o większej ilości pierścieni niż w surowcu.

Według danych Rossini'ego i Mair'a /19/ alkilocyklopentany, alkilocykloheksany i alkilobenzeny wydzielone z niskowrzących destylatów ropy, wykazują te same prawidłowości w budowie, co przemawia za prawdopodobieństwem schematu 5 i 6.

Brooks /74/ jest zdania, że węglowodory naftenowe i ich homologiż powstały w reakcji cyklizacji dienów, które z kolei są produktami katalitycznych przemian kwasów tłuszczowych. Te same produkty przemian kwasów tłuszczowych autor traktuje

jako substancję wyjściową prowadzącą do powstania węglowodorów aromatycznych i obok tego - parafinowych. W konsekwencji tej hipotezy należało by się spodziewać, iż ropy o dużej zawartości parafiny powinny również zawierać znaczne ilości węglowodorów aromatycznych. Pozostaje to w sprzeczności z faktem, że ropy tego typu występują bardzo rzadko /79/.

Prawdopodobieństwo schematów 7 i 8 potwierdzają obserwacje Karcewa /8o/ który na podstawie analizy grupowej destylatów, pochodzących ze 1o5 rop z różnych części świata, stwierdza, że średnia zawartość węglowodorów naftenowych jak również i suma zawartości węglowodorów naftenowych i aromatycznych jest najwyższa w destylatach, pochodzących z rop kenozoicznych, niższa - w destylatach rop mezozoicznych, najniższa - w destylatach rop paleozoicznych. Wprost przeciwnie kształtuje się zawartość węglowodorów parafinowych. Wskazuje to na postępujący z czasem proces decyklizacji węglowodorów naftenowych. Na podstawie badań Rossini'ego i Mair'a /19/ którzy stwierdzili, że poszczególne węglowodory naftenowe i aromatyczne /wydzielone z lekkich destylatów/ występują tym liczniej im większą posiadają ilość krótkich podstawników parafinowych, natomiast węglowodory izoparafinowe występują w tym mniejszej ilości, im w większym stopniu są rozgałęzione, można przypuszczać, że istnieje zależność genetyczna między węglowodorami parafinowymi i naftenowymi. Należy przy tym wziąć pod uwagę dwie możliwości: powstanie węglowodorów parafinowych i izoparafinowych, w małym stopniu rozgałęzionych, przez decyklizację węglowodorów naftenowych o nielicznych długich podstawnikach /schemat 7/ lub powstanie

lub powstanie naftenowych węglowodorów przez cyklizację izoparafinów o wysokim stopniu rozgałęzienia /schemat 8/. W monografii E.A.Robinson /81/ podano niektóre własności węglowodorów naftenowo-parafinowych, wydzielonych z pięćdziesięciostopniowych destylatów /wrzących w zakresie 3oo - 55o°C/ z 24 rop. Dane przytoczone przez autora pozwalają na przeprowadzenie ciekawych obserwacji: frakcje węglowodorów naftenowo-parafinowych wydzielone z kolejnych destylatów w tej samej ropy posiadają tym niższą zawartość pierścieni, im niższy jest ich ciężar drobinowy. Ponadto frakcje te wykazują z reguły niższą ilość pierścieni przypadającą na jednostkę ciężaru drobinowego od kolejno po niej następującej frakcji /o wyższym ciężarze drobinowym/. Na 12o frakcji objętych obserwacją 98 wykazuje tę prawidłowość. Dane te potwierdzają hipotezę o udziale reakcji rozszczepiania pierścieni naftenowych w procesach przemiany węglowodorów naftenowych w ~~warunkach złożonych~~ złożach.

2. Wiek złóż - kolektorów ropy a wiek ropy

Dodatkowe trudności w rozwiązywaniu zagadnień chemizmu procesu ropotwórczego są następstwem niemożności określenia wieku ropy. Wiek złoża nie może być traktowany równoznacznie z wiekiem ropy, która jako faza labilna może wędrować poprzez złoża różniące się wiekiem. Pewne możliwości rozwiązania tego zagadnienia zarysowały się w związku z kształtującym się w środowisku geologów poglądem, iż skały - kolektory są również skałami macierzystymi /82/. Znaczyło by to, że proces

migracji ropy zachodzi w obrębie skały macierzystej, wobec czego wiek złoża może być równoznaczny z wiekiem ropy. Z drugiej strony badania rop wielu zagłębi naftowych ujawniają związek między pewnymi własnościami rop, np. gęstością, zawartością lekkich destylatów, izotopowym składem siarki występującej w ropie a wiekiem złoża z którego ropa jest eksploatowana /80, 83, 84, 85/. Prawidłowości tego typu należało by traktować jako dowód słuszności koncepcji ostatnio wspomnianej.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

I. Ogólna charakterystyka geologiczna oraz niektóre własności polskich rop

W tablicy 1 podano nazwy rop objętych badaniami, podstawowe dane geologiczne[x/], gęstości rop, zawartość asfaltenów, żywic i parafiny oraz zawartość części wrzącej powyżej 330°C - w procentach wagowych.

Pobrane próby rop stanowią próby średnie, charakterystyczne dla pola naftowego, a nie dla poszczególnych horyzontów lub odwiertów.

Przytoczone w tablicy 1 dane n i e w y c z e r p u j ą zagadnienia charakterystyki rop. Dane te jednak - jako podstawowe - wchodzą w skład każdej technologicznej charakterystyki rop a ponadto mogą dostarczyć pewnych informacji o problemie przeobrażenia rop w warunkach geologicznych obszaru Podkarpacia.

Proces przeobrażenia ropy powoduje wzrost zawartości substancji o niskiej gęstości /niskowrzące destylaty, węglowodory parafinowe/ /82, 83/ oraz spadek zawartości substancji o wysokiej gęstości /żywice, węglowodory aromatyczne/ /80, 83/. W związku z tym gęstość ropy należy traktować jako własność związaną z procesem przeobrażenia. Nie można jej jednak uważać za miarę stopnia przeobrażenia, ponieważ specyficzne

---

x/ Dane te zostały dostarczone przez Katedrę Złóż Ropy i Gazu Akademii Górniczo-Hutniczej, Oddział Głównego Geologa Z.P.R.N.-u oraz przedstawiciela Departamentu Geologii i Nafty Ministerstwa Górnictwa i Energetyki.

warunki złożowe mogą również wywierać duży wpływ na gęstość ropy.

Zawartość żywic jest interesująca ze względu na zagadnienie wzajemnych przemian genetycznych poszczególnych składników grupowych /p.II.1.części literaturowej niniejszego opracowania/. Obecność lub brak asfaltenów jest związana z procesem filtracji ropy poprzez złoża /84/.

W tablicy 1 ropy zostały podzielone na grupy w zależności od formacji geologicznej złoża z którego są wydobywane.

Ropy o lp. 1 do 8 wydobywa się ze złóż oligocenu,
-"- o lp. 9 do 27 -"- " " -"- eocenu,
-"- o lp.28 do 33 -"- " " -"- kredy górnej,
-"- o lp.34 do 38 -"- " " -"- kredy dolnej,
-"- o lp.39 do 4o -"- " " -"- jury,
-"- o lp.41 do 49 -"- " " -"- należących do dwu różnych formacji geologicznych. W obrębie jednej grupy ropy uszeregowano według ich malejącej gęstości.

Dane przytoczone w tablicy 1 i 1a ujawniają tendencję do obniżania wartości górnych granic zakresów gęstości, zawartości żywic, asfaltenów i pozostałości destylacyjnych /wartości podkreślone w tablicy 1a/ z wiekiem formacji geologicznej. Wydaje się prawdopodobne, iż maksymalne zawartości wyżej wspomnianych składników grupowych oraz maksymalne gęstości i maksymalną zawartość pozostałości destylacyjnych wykazują te ropy, które w procesie zamorzutnego przeobrażania w warunkach geologicznych nie zetknęły się z czynnikami przyspieszającymi ten proces. Do podobnego wniosku nakłania równie i ten fakt, iż zróżnicowanie rop kredy i jury /pod względem

Tablica 1a.

Niektóre własności polskich rop

L.p.	Formacja geologiczna	Własności			
		Gęstość d_4^{20}	Zawartość asfaltenów % wag.	Zawartość żywic % wag.	Zawartość pozostałości po oddestyl. frakcji do 330°C % wag.
1 - 8	oligocen	0,8150 - 0,8926	0,0 - 3.2	3,2 - 13,9	28,2 - 56,2
9 - 27	eocen	0,8159 - 0,8848	0,0 - 5,6	5,3 - 11,6	26,5 - 52,5
28 - 33	kreda górna	0,8315 - 0,8731	0,1 - 0,8	4,0 - 13,3	27,3 - 49,1
34 - 38	kreda dolna	0,8168 - 0,8515	0,0 - 0,7	4,3 - 6,6	30,4 - 41,1
39 - 40	jura	0,8335 i 0,8341	0,4 i 0,6	6,0 i 8,3	41,9 i 43,1

własności przytoczonych w tablicy 1/ jest znacznie mniejsze niż rop młodszych formacji geologicznych.

II. Metodyka badania wysokomolekularnej części rop

Pozostałości destylacyjne, stanowiące przedmiot badań, otrzymywano[x/] po odbiorze na aparacie do wyznaczania prawdziwych temperatur wrzenia, destylatów wrzących do temperatury 330°C. Część destylatów odbierano pod zmniejszonym ciśnieniem /1-1,5 mm Hg/. Temperatura zawartości kotła nie przekraczała 330°C. Zawartość kotła wykazywała temperaturę od 300° do 330° w okresie nie dłuższym niż 1,5 godziny. Otrzymane pozostałości stanowią 26 - 56% wag. rop.

1. Wydzielanie składników grupowych

Składniki grupowe wydzielano według podanego schematu /rys.1/.

a/ Wydzielanie asfaltenów, żywic i węglowodorów parafinowych

Wydzielanie asfaltenów

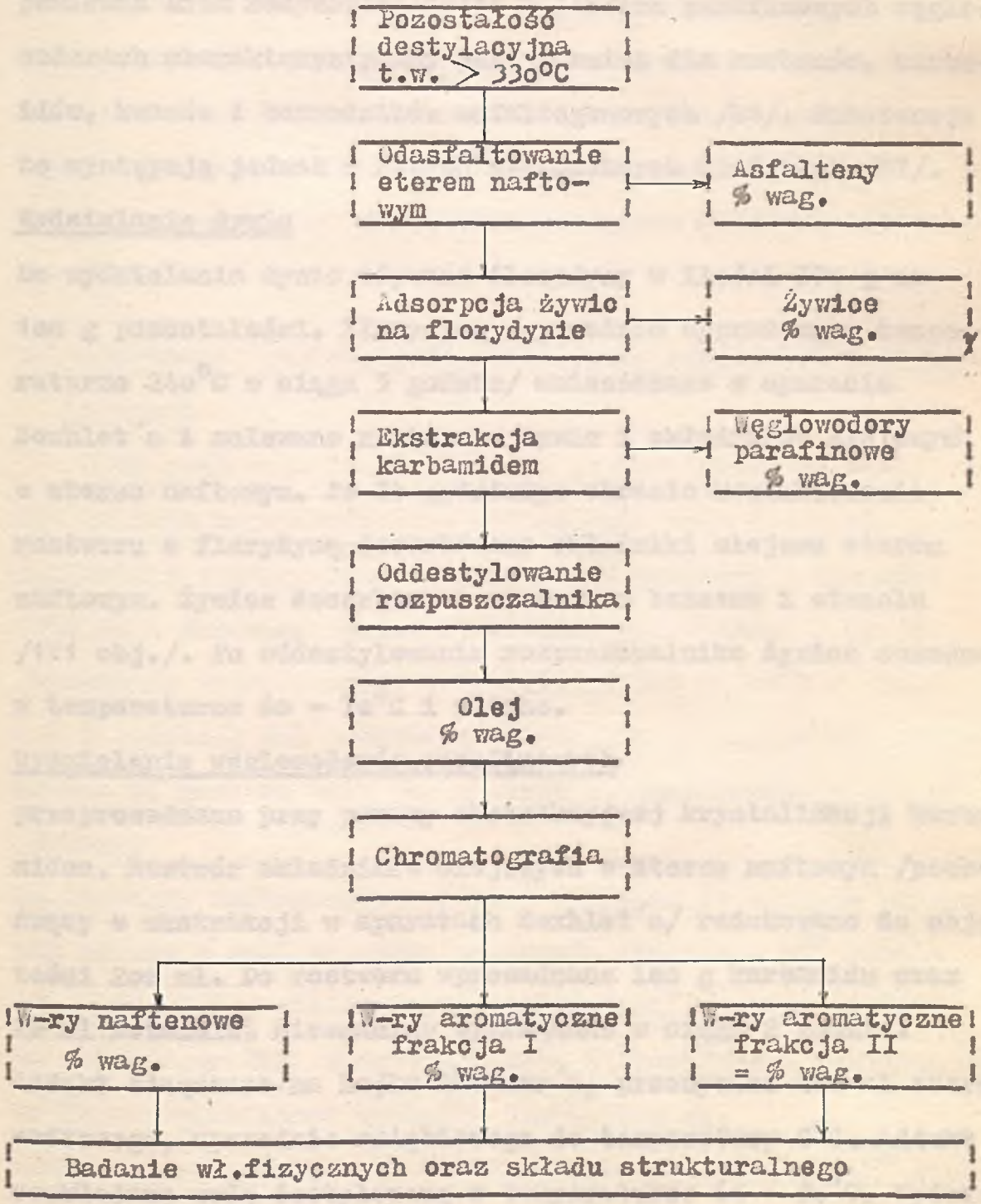
Do odasfaltowania użyto eteru naftowego w ilości 2 l na 100 g pozostałości. Po dokładnym wymieszaniu pozostawiano roztwór na 24 godziny w temperaturze pokojowej. Asfalteny

---

x/ Otrzymywanie pozostałości destylacyjnych nie wchodziło w zakres niniejszej pracy.

Rys.1.

Schemat rozdziału pozostałości destylacyjnych polskich rop



odsączano na sączku przemywając eterem naftowym do uzyskania bezbarwnego przesączu a następnie suszono je w temperaturze 6o - 7o°C i ważono. Zastosowany termin "asfalteny" dla produktu wydzielonego w opisany sposób nie jest zupełnie ścisły, ponieważ brak rozpuszczalności w lekkich parafinowych węglowodorach charakterystyczny jest również dla karbenów, karboidów, kwasów i bezwodników asfaltogenowych /86/. Substancje te występują jednak w ropach w nieznacznych ilościach /87/.

Wydzielanie żywic

Do wydzielania żywic używano florydyny w ilości 55o g na 1oo g pozostałości. Florydynę /uprzednio wyprażoną w temperaturze 24o°C w ciągu 5 godzin/ umieszczano w aparacie Soxhlet'a i zalewano roztworem żywic i składników olejowych w eterze naftowym. Po 24-godzinnym okresie kontaktowania roztworu z florydyną desorbowano składniki olejowe eterem naftowym. Żywice desorbowano roztworem benzenu i etanolu /1:1 obj./. Po oddestylowaniu rozpuszczalnika żywice suszono w temperaturze 6o - 7o°C i ważono.

Wydzielanie węglowodorów parafinowych

przeprowadzano przy pomocy ekstrakcyjnej krystalizacji karbamidem. Roztwór składników olejowych w eterze naftowym /pochodzący z ekstrakcji w aparatach Soxhlet'a/ redukowano do objętości 2oo ml. Do roztworu wprowadzano 1oo g karbamidu oraz 2o ml metanolu. Mieszaninę wytrząsano w ciągu 2 godzin. Addukt odsączano na lejku Büchner'a, przemywano 2oo ml eteru naftowego, uprzednio oziębionego do temperatury 0°C. Addukt rozkładano wodą destylowaną w temperaturze 6o - 9o°C. Wydzielony ekstrakt przemywano dwukrotnie gorącą wodą destylowaną,

suszono i ważono.

Otrzymywanie oleju

Roztwór składników olejowych w eterze naftowym /pochodzący z operacji wydzielania węglowodorów parafinowych/ przemywano dwukrotnie wodą destylowaną a następnie suszono nad bezwodnym siarczanem sodu. Eter naftowy oddestylowano a jego resztki usuwano przez przedmuchiwanie azotem lub dwutlenkiem węgla w temperaturze ok. 60°C. Olej ważono, badano jego podstawowe własności fizyczne a następnie poddawano chromatografii.

b/ Wydzielanie węglowodorów naftenowo-parafinowych i aromatycznych

Olej poddawano rozdziałowi za pośrednictwem chromatografii na żelu krzemionkowym o uziarnieniu 28 - 200 mesh. Chromatografię przeprowadzano na kolumnie szklanej o długości 1250 mm i średnicy 56 mm. Do kolumny wprowadzano 1 kg żelu /uprzednio wyprażonego w temperaturze 300 - 340°C w ciągu 4 - 5 godzin/; żel poddawano wibracji a następnie wprowadzano 500 ml pentanu oraz 100 g oleju rozpuszczonego w 200 ml pentanu.

Węglowodory naftenowo-parafinowe wymywano do momentu uzyskania eluatu o współczynniku załamania światła - n_D^{20} równym lub najbardziej zbliżonym do wartości n_D^{20} pentanu użytego do chromatografii. Objętość eluatu zawierającego węglowodory naftenowo-parafinowe wynosiła 900 - 1200 ml.

Kontynuowano przemywanie kolumny pentanem. Wartość n_D^{20} eluatu nieznacznie wzrastała a po odebraniu 2,5 - 3 l roztworu ponownie spadała do wartości współczynnika załamania światła

pentanu. W tym momencie kończono odbiór frakcji I-ej węglowodorów aromatycznych i rozpoczynano desorpcję frakcji II-ej węglowodorów aromatycznych przy pomocy mieszaniny benzenu i metanolu. Desorpcję kontynuowano do momentu uzyskania bezbarwnego wycieku. Objętość roztworu zawierającego frakcję II-gą wynosiła 2 - 2,5 l.

Na wykresie /rys.2/ przedstawiono przebieg wymywania węglowodorów naftenowo-parafinowych i frakcji I-ej węglowodorów aromatycznych w czasie chromatografii oleju wydzielonego z pozostałości 5-ciu rop. Ze względu na znaczne podobieństwo chromatogramów dla wszystkich rop uważano, iż nie jest celowe podawanie wszystkich w niniejszym sprawozdaniu.

Jak wynika ze schematu analitycznego /rys.1/ frakcja węglowodorów naftenowo-parafinowych może zawierać węglowodory izoparafinowe o wysokim stopniu rozgałęzienia, t.j. takie, które nie utworzyły adduktu z karbamidem. Zagadnienie występowania węglowodorów izoparafinowych o wysokim stopniu rozgałęzienia w pozostałościach destylacyjnych nie może być wyjaśnione w sposób najbardziej przekonywujący - przez zastosowanie metody pozwalającej na ilościowe ich oddzielenie od węglowodorów naftenowo-parafinowych, ponieważ metoda taka nie została dotąd opracowana. Sauer, Washall i Melpolder /88/ opublikowali rezultaty prac nad wydzieleniem węglowodorów izoparafinowych z frakcji oleju gazowego przy pomocy chromatografii na żeli krzemionkowym z osadzoną nań aniliną. Autorom nie udało się przeprowadzić pełnego rozdziału. Podobne rezultaty osiągnęli Norris i O'Connor /89/ stosując do rozdziału węglowodorów nasyconych, wydzielonych z destylatu

naftowego żel krzemionkowy z osadzonym nań monoeterem metylowym dwuetylenoglikolu. Nie udało się również przeprowadzić wydzielenia węglowodorów izoparafinowych przy pomocy termicznej dyfuzji ani przy pomocy sit molekularnych /9o,-92/.
Z drugiej strony wyniki badań Amerykańskiego Instytutu Naftowego /19/ nakłaniają do wniosku, iż prawdopodobieństwo występowania węglowodorów izoparafinowych o wysokim stopniu rozgałęzienia w większych ilościach we frakcjach wrzących powyżej 33o°C, jest bardzo małe. Z badań tych wynika, że węglowodory tego typu o większej ilości podstawników od dwu występują we frakcjach wrzących do temperatury 23o°C w ilości rzędu setnych i tysięcznych procentu. W miarę wzrostu temperatury wrzenia zawartość węglowodorów tego typu maleje. Autorom nie udało się oddzielić węglowodorów izoparafinowych od naftenowo-parafinowych w wyżej wrzących destylatach. Należy jednak przypuszczać, że prawidłowości, jakie zaobserwowano, obowiązują również wśród węglowodorów wrzących w temperaturach wyższych od 23o°C.

Pomiar aktywności żelu krzemionkowego

W celu kontroli właściwego przygotowania żelu oraz przydatności żelu regenerowanego przeprowadzano pomiary jego aktywności w następujący sposób: sporządzano mieszaninę /1:1 obj./ toluenu i izooktanu i oznaczano jej współczynnik załamania światła n_D^{20}. W probówkach odważano /z dokładnością do o,o2 g/ 1 g żelu a następnie pipetą wprowadzano 2 ml mieszaniny. Po wytrząśnięciu pozostawiano probówki z zawartością w spokoju na 2o minut a następnie ponownie wytrząsano i oznaczano współczynnik załamania światła cieczy nad żelem.

Aktywność żelu a obliczano według wzoru:

$$a = \frac{V\,/c - c_1/}{m\,/1 - c_1/}\ \frac{ml}{g}$$

V - objętość mieszaniny toluenu i izooktanu /wyjściowej/

c, c_1 - udział objętościowy toluenu w mieszaninie wyjściowej i w cieczy w probówce.

m - waga żelu krzemionkowego.

Przy sporządzaniu mieszaniny toluenu i izooktanu przestrzegano, by udział objętościowy toluenu wynosił o,5oo z dokładnością ± o,oo5.

Stwierdzono, że aktywność żelu świeżego różniła się znacznie od aktywności żelu regenerowanego:

rodzaj żelu	aktywność żelu a $\left[\frac{ml}{g}\right]$
żel świeży	średnio o,15
" regenerowany jednokrotnie	-"- o,15
" regenerowany dwukrotnie	-"- o,14
" regenerowany trzykrotnie	-"- o,1o

Celem sprawdzenia, czy różnice w aktywności żelu świeżego i dwukrotnie regenerowanego wywierają istotny wpływ na wyniki rozdziału, przeprowadzono dla czterech rop dwie równoległe chromatografie oleju na żelu świeżym i regenerowanym. Maksymalna różnica wydajności węglowodorów naftenowo-parafinowych wynosiła o,6% wag., węglowodorów aromatycznych - frakcji I-ej wynosiła 1,2% wag., węglowodorów aromatycznych - frakcji II-ej wynosiła o,9% wag. Dane te potwierdzają przydatność do chromatografii żelu regenerowanego jedno- i dwukrotnie. Dalszej

regeneracji zaniechano ze względu na znaczny spadek aktywności żelu.

2. Badanie własności węglowodorowych składników grupowych

a/ Pomiary własności fizycznych

Gęstość węglowodorów naftenowych oraz aromatycznych oznaczano przy pomocy piknometrów, przy użyciu termostatu. Gęstość węglowodorów naftenowych i I-ej frakcji węglowodorów aromatycznych oznaczano w temperaturze 20°C z dokładnością do 0,0002 jednostki. Gęstość II-ej frakcji węglowodorów aromatycznych oznaczano w temperaturze 20°C, 40°C lub 70°C w zależności od ich lepkości. Przy pomiarze gęstości w temperaturze 70° nie udało się osiągnąć dokładności wyższej od 0,0005.

Współczynnik załamania światła mierzono przy pomocy refraktometru Abbe'go. Dla węglowodorów naftenowych i I-ej frakcji węglowodorów aromatycznych przeprowadzano pomiar w temperaturze 20° z dokładnością do 0,0002 jednostki. Współczynniki załamania II-ej frakcji węglowodorów aromatycznych oznaczano w temperaturze takiej, w jakiej przeprowadzano pomiar ich gęstości z dokładnością od 0,0002 do 0,001 jednostki.

Dyspersję właściwą $\frac{n_F^t - n_C^t}{d_4^t} \times 10^4$ mierzono za pośrednictwem refraktometru Abbe'go. Pomiaru dokonywano z dokładnością do ± 0,5 jednostki, dla niektórych frakcji węglowodorów aromatycznych - z dokładnością do kilku jednostek.

Lepkość mierzono przy pomocy wiskozymetru Vogel-Ossag'a lub kapilar Ubbelohde'go. Pomiary lepkości przeprowadzano w temperaturze 100°F i 210°F; jedynie lepkość II-gich frakcji węglowodorów aromatycznych niektórych rop mierzono w temperaturach nieco wyższych - 50 i 100°C, ponieważ w 100°F była ona zbyt duża.

Wskaźnik lepkości obliczano według normy angielskiej IP 73/53 /43/. Norma ta odpowiada normie amerykańskiej ASTM D567-53 /43/. Wskaźnik lepkości tych frakcji, których lepkości mierzono w 50 i 100°C, obliczano według normy polskiej PN C-04015 /93/.

b/ Analiza elementarna

We frakcjach węglowodorów naftenowych i aromatycznych oznaczano zawartość siarki metodą Grote'go - Krekeler'a /94/. Ciężary drobinowe wyżej wymienionych produktów oznaczano metodą kriometryczną stosując benzen jako rozpuszczalnik. Dane te oraz wyniki pomiarów gęstości i współczynnika załamania światła umożliwiły przeprowadzenie strukturalnej analizy metodą n-d-M/ 95/.

Ponadto we frakcjach węglowodorów naftenowych oznaczono zawartość węgla i wodoru metodą spalania próbek 0,2 - 0,6 g, w strumieniu tlenu, nad tlenkiem miedziowym, w aparaturze produkcji Stützerbach G.m.b.H., NRD. Obliczono przeciętną ilość pierścieni na podstawie wyników analizy elementarnej oraz porównano je z wynikami analizy strukturalnej, przeprowadzonej metodą n-d-M /tablica 7/.

c/ Analiza strukturalna

Wydzielone węglowodorowe składniki grupowe poddano analizie strukturalnej metodą n-d-M /95/. Obliczono:

1/ średni % atomów węgla w pierścieniach aromatycznych - % C_A

2/ średni % atomów węgla w pierścieniach - % C_R

3/ średni % atomów węgla w podstawnikach parafinowych - % C_{Par}

4/ średnią ilość pierścieni w drobinie - P_T

5/ średnią ilość pierścieni aromatycznych w drobinie - P_A

Przy obliczaniu posługiwano się wzorami, podającymi zależność między własnościami fizycznymi, mierzonymi w temperaturach 20°C, 40°C i 70°C a składem strukturalnym.
Wyniki podano w tablicy 4, 5, 6.

d/ Analiza widmowa węglowodorów naftenowych w obszarze podczerwieni

Węglowodory naftenowe, wydzielone z rop pochodzących ze złóż należących do formacji oligocenu, eocenu, kredy i jury poddano analizie widmowej za pośrednictwem spektrofotometru Unicam SP-100. Analiza została przeprowadzona w Zakładzie Naukowo-Badawczym Zakładów Chemicznych w Oświęcimiu. Próbki analizowano w warstwie kapilarnej między płytkami chlorku sodu, bez rozpuszczalnika, w zakresie 650 - 1550 cm^{-1} oraz 2700 - 3100 cm^{-1}.
Dla każdego spektrogramu obliczono wartości pochłaniania $A = \lg \frac{I_o}{I}$ dla maksimum absorpcji przy częstotliwości 1380 cm^{-1} i dla maksimum absorpcji przy częstotliwości 1465 cm^{-1}. Ponadto obliczono dla każdego spektrogramu wartość stosunku wymienionych wartości pochłaniania.

e/ Pomiary kąta stratności i oporności właściwej węglowodorów naftenowych, wydzielonych z niektórych rop

Przeprowadzono pomiary kąta stratności i oporności właściwej węglowodorów naftenowych, wydzielonych z 15 rop badanych w pierwszej kolejności. Pomiary kąta stratności przeprowadzono przy częstotliwości 45 Hz i w temperaturze 9o°C w kondensatorze dwuelektrodowym, czasowym /odstęp między elektrodami - 1 mm ; powierzchnia elektrod 7,2 cm^2/, przy pomocy mostka Schering'a zasilanego prądem o napięciu rzędu 1V. Pomiary oporności wł. wykonano w wyżej opisanym kondensatorze przy napięciu 5oo V i w temperaturze 9o°C za pomocą megomierza lampowego firmy British Physical Laboratories /model RM-175-LZ/. Pomiary zostały wykonane w Instytucie Elektrotechniki we Wrocławiu.

3. Odczynniki

Stosowano następujące odczynniki: benzen cz., benzen cz.d.a., benzen bez tiofenu, metanol cz., toluen cz.d.a. , izooktan cz.d.a., karbamid cz., eter naftowy o granicach wrzenia 25 - 8o°C, pentan techniczny /t.w.31 - 38°C, n_D^{2o} = 1,3575/, żel krzemionkowy o uziarnieniu 28 - 2oo mesh /produkcji f-my British Drug Houses LTD - B.D.H. Laboratory Chemicals Group, Poole/, florydynę granulowaną.

4. Uwagi dotyczące zastosowanej metodyki wydzielania i badania grupowych składników

W literaturze znane są metody /2o, 96/, które umożliwiają przeprowadzenie rozdziału na frakcje znacznie bardziej jednorodne od tych, które uzyskano przy zastosowaniu opisanej metodyki. Ze względu na czasochłonność oraz trudności techniczne wspomniane metody można stosować jedynie do badania jednej lub kilku rop. Konieczność objęcia badaniami prawie pięćdziesięciu rop nie pozwoliła na wybór bardziej wyczerpującej metodyki od tej jaką zastosowano.

Opisany schemat wydzielania grupowych składników odpowiada w zasadzie realizowanym w przemyśle procesom odasfaltowania, rafinacji i odparafinowania. W porównaniu jednak z procesami przemysłowymi opisana metodyka pozwala na przeprowadzenie rozdziału w sposób znacznie bardziej selektywny.

Przy badaniu własności fizycznych i strukturalnych węglowodorowych składników grupowych szczególną uwagę zwrócono na węglowodory naftenowe /analiza elementarna, widmowa, pomiar niektórych własności elektrycznych/, ponieważ one właśnie stanowią podstawowy składnik wysokomolekularnej części rop oraz olejów mineralnych.

III. Wyniki

1. Skład grupowy pozostałości destylacyjnych rop

Wydzielono składniki grupowe zgodnie z podanym schematem /rys.1/ w sposób opisany w rozdziale II. 1, pkt. a i b części doświadczalnej niniejszego sprawozdania.

Wyniki[x/] podano w tablicy 2 w % wagowych pozostałości. Następnie dla każdej ropy obliczono stosunki zawartości składników we wszystkich możliwych kombinacjach. Wyniki obliczeń podano w tablicy 3. Jak wynika z danych tej tablicy oraz tablicy 3a, wartości stosunków wagowych węglowodorów naftenowych i aromatycznych oraz aromatycznych i żywic, w przeciwieństwie do pozostałych składników, zawarte są w wąskim zakresie.

Wartość stosunku węglowodorów naftenowych i aromatycznych waha się od o,74 do 2,42. Podobnie stosunek wagowy węglowodorów aromatycznych do żywic zawarty jest również w wąskim zakresie od 1,o4 do 3,1o. Dla większości /około 76%/ badanych rop wartości obu tych stosunków mieszczą się w granicach od 1 do 2.

Natomiast zakresy wartości stosunków wagowych pozostałych par składników są znacznie większe a ilorazy granicznych wartości wahają się od ok. 5 dla stosunku węglowodory naftenowe /węglowodory parafinowe do ok. 185 dla stosunku węglowo-

---

x/ Zawartość węglowodorów aromatycznych obliczano jako sumę ~~pkt~~ I-ej i II-ej frakcji aromatycznej.

Tablica 3a

Zakresy wartości stosunków wagowych składników grupowych pozostałości destylacyjnych 49 polskich rop

Składniki grupowe	Zakresy wartości stosunków wagowych % wag. / % wag.		Iloraz wartości granicznych
	Wartość minimalna	Wartość maksymalna	
W-ry naftenowe / w-ry aromatyczne	0,74	2,42	3,3
w-ry aromatyczne / żywice	1,04	3,1o	3,o
w-ry naftenowe / żywice	1,35	4,65	3,4
żywice / asfalteny	1,7	196,o	115
w-ry naftenowe / asfalteny	2,9	538,o	185
w-ry aromatyczne / asfalteny	2,4	278,o	116
asfalteny / w-ry parafinowe	o,o1	1,2o	12o
żywice / w-ry parafinowe	o,4	6,5	16
w-ry naftenowe / w-ry parafinowe	1,7	8,8	5
w-ry aromatyczne / w-ry parafinowe	o,7	13,o	19

dory naftenowe/asfalteny. Wartości stosunków wagowych asfaltenów i węglowodorów parafinowych mieszczą się wprawdzie w wąskim zakresie od o,o1 do 1,2 ale iloraz wartości maksymalnej i minimalnej jest równy 12o.

2. Własności fizyczne i skład strukturalny węglowodorowych składników grupowych

W tablicy 4, 5 i 6 podano podstawowe własności fizyczne i wyniki strukturalnej analizy węglowodorów naftenowych oraz I-ej i II-ej frakcji węglowodorów aromatycznych wszystkich badanych rop.

Węglowodory naftenowe

W tablicy 4 podano:

gęstość, współczynnik załamania światła, dyspersję właściwą- mierzone w temperaturze 2o°;

lepkość w 1oo°F i 21o°F oraz wskaźnik lepkości IP 73/53;

ciężar drobinowy, średni % atomów węgla w podstawnikach parafinowych oraz średnią ilość pierścieni w drobinie.

Jak wynika z danych tablicy 4 oraz tablicy 4-6a, własności fizyczne węglowodorów naftenowych, wydzielonych z pozostałości destylacyjnej 49 badanych rop, są bardzo zbliżone. Skrajne wartości gęstości różnią się o o,o33 jednostki, współczynnika załamania światła - o o,o14 jednostki, dyspersji wł. - o 6 jednostek /wyjątek stanowią niektóre własności węglowodorów naftenowych wydzielonych z rop o liczbie porządkowej 2, 6, 1o, 35, 38/.

Węglowodory naftenowe zawierają przeciętnie 2,o do 3,5 pierście-

Własności fizyczne i wyniki analizy metodą n-d-M węglowodorowych składników grupowych pozostałości destylacyjnych 49 rop

Składniki grupowe	Własności fizyczne			Skład strukturalny			
	d_4^{20}	n_D^{20}	dyspersja wł. 20°C	P_T	P_A	% C_{Par}	% C_A
węglowodory naftenowe	od 0,8625 do 0,8940	od 1,4737 do 1,4875	od 96,6 do 102,2	od 2,0 do 3,5	- -	od 47 do 66	- -
węglowodory aromatyczne frakcja I-sza	od 0,9044 do 0,9563	od 1,5030 do 1,5338	od 124 do 154	od 2,7 do 3,9	od 0,7 do 1,3	od 43 do 60	od 15 do 27
węglowodory aromatyczne frakcja II-ga	d_4^{40} od 0,96 do 1,03	n_D^{40} od 1,5448 do 1,5948	20, 40, 70°C od 170 do 250	od 3,1 do 5,1	od 1,6 do 3,1	od 28 do 47	od 34 do 63

nie w drobinie oraz od 47% do 66% atomów węgla w podstawnikach parafinowych. Zawartość siarki wynosi: od o,o do o,o2% wagowych. Wyniki analizy zawartości pierścieni /przeprowadzonej metodą n-d-M/ porównano z wynikami analizy elementarnej /tablica 7/.

Węglowodory aromatyczne - frakcja I-sza

W tablicy 5 podano własności fizyczne i skład strukturalny I-szych frakcji węglowodorów aromatycznych wydzielonych z 4o rop. Z pozostałych 9 rop /lp. 12, 15, 2o, 35, 38, 39, 4o, 42, 47/ nie udało się wydzielić tej frakcji węglowodorów.

W tablicy 5 podano:

gęstość, współczynnik załamania światła, dyspersję właściwą - mierzone w temperaturze 2o°C;

lepkość w 1oo°F i 21o°F oraz wskaźnik lepkości obliczony według normy IP 73/53;

ciężar drobinowy, średni % atomów węgla w pierścieniach, w pierścieniach aromatycznych, w podstawnikach parafinowych oraz średnią ilość pierścieni i pierścieni aromatycznych w drobinie.

W tablicy 4 - 6a podano zakresy wartości własności fizycznych oraz składu strukturalnego I-szych frakcji węglowodorów aromatycznych wydzielonych z 4o rop.

Węglowodory te zawierają od 2,7 do 3,9 pierścieni, w tym przeciętnie 1 p i e r ś c i e ń a r o m a t y c z n y oraz od 43 do 6o% atomów węgla w podstawnikach parafinowych. Zawartość atomów węgla w podstawnikach jest bardzo zbliżona do analogicznych danych, dotyczących węglowodorów naftenowych.

Węglowodory aromatyczne - frakcja II-ga

W tablicy 6 podano:

gęstość, współczynnik załamania światła, dyspersję właściwą - mierzone w temperaturze 20°C, 40°C lub 70°C; lepkość w 100°F i 210°F lub 50°C i 100°C oraz wskaźnik lepkości obliczony według normy IP 73/53 lub PN C-04015; ciężar drobinowy, zawartość siarki oraz skład strukturalny /% C_A, %C_R, % C_{Par}, P_T, P_A/.

Jak wynika z danych tablicy 6 oraz tablicy 4-6a, własności fizyczne II-gich frakcji węglowodorów aromatycznych, wydzielonych z 49 rop, są wyraźnie zróżnicowane.

W tablicy 4-6a podano zakres wartości gęstości II-gich frakcji węglowodorów aromatycznych po przeliczeniu wartości mierzonych w temperaturze 20 i 70° na wartości odpowiadające temperaturze 40°C. Zakres wartości wsp.załamania światła w temperaturze 40° został wyznaczony na podstawie pomiarów w tej temperaturze. Zakres wartości dyspersji wł. obejmuje wartości mierzone w temperaturze 20°, 40° i 70°C.

II-gie frakcje węglowodorów aromatycznych zawierają przeciętnie od 3,1 do 5,1 pierścieni w tym od 1,6 do 3,1 pierścieni aromatycznych. Zawartość atomów węgla w podstawnikach parafinowych wynosi od 28 do 47%.

3. Analiza elementarna węglowodorów naftenowych

Oznaczono zawartość węgla i wodoru w węglowodorach naftenowych, wydzielonych z rop o lp. 1 - 40. Dane te oraz pomiar ciężarów drobinowych pozwoliły obliczyć wzory sumaryczne

C_nH_{2n-x}. Z wartości współczynnika x obliczono przeciętną zawartość pierścieni w drobinie.

W tablicy 7 podano:

% C, % H, przeciętną zawartość pierścieni obliczoną na podstawie wyników analizy elementarnej oraz za pośrednictwem metody n-d-M.

Wyniki obliczeń zawartości pierścieni, przeprowadzonych oboma wymienionymi metodami, są zgodne. Przeciętna różnica wynosi o,1 pierścienia - jedynie dla węglowodorów, wydzielonych z rop o lp. 5, 2o, 22, 28 wynosi ona o,3 pierścienia. Dowodzi to przydatności metody n-d-M do analizy frakcji węglowodorów naftenowych, wrzących w szerokim zakresie temperatury.

4. Analiza widmowa /w zakresie podczerwieni węglowodorów naftenowych

Podano spektrogramy węglowodorów naftenowych, wydzielonych z rop o lp. 1 - 4o, wykonane w zakresie 65o - 155o cm^{-1} oraz 27oo - 31oo cm^{-1}.

Stwierdzono, że wszystkie spektrogramy wykazują 5 silnych maksimów absorpcji przy następujących częstotliwościach:

720-725 cm^{-1}, 138o cm^{-1}, 146o-1465 cm^{-1} oraz szerokie i intensywne pasma absorpcji przy 2855 cm^{-1} i 292o-3o cm^{-1}.

Ponadto wszystkie spektrogramy posiadają minimum absorpcji w zakresie 79o - 83o cm^{-1}.

Podobieństwo spektrogramów dotyczy również wartości pochła-

Tablica 7.

Analiza elementarna węglowodorów naftenowych, wydzielonych z pozostałości destylacyjnych rop p lp. 1 - 4o.

L.p. ropy	Zawartość węgla i wodoru w % wag.		Zawartość pierścieni P_T		$\Delta P_T = P_{Tb} - P_{Ta}$
	% C	% H	analiza elemen. a	metoda n-d-M b	
1	2	3	4	5	6
1	86,12	13,64	2,9	3,1	o,2
2	-	-	-	-	-
3	85,99	13,7o	2,6	2,7	o,1
4	86,2o	13,54	3,o	3,o	o,o
5	85,8o	13,6o	2,9	2,6	-o,3
6	86,22	13,7o	2,6	2,8	o,2
7	85,73	13,7o	2,5	2,5	o,o
8	85,73	13,64	2,7	2,6	-o,1
9	86,14	13,72	2,5	2,4	-o,1
1o	86,41	13,4o	3,2	3,4	o,2
11	85,93	13,59	2,6	2,6	o,o
12	85,66	13,65	2,6	2,7	o,1
13	86,36	13,61	2,6	2,8	o,2
14	86,o2	13,4o	3,1	3,2	o,1
15	85,94	13,77	2,3	2,4	o,1
16	86,o9	13,9o	2,1	2,2	o,1
17	86,1o	13,75	2,3	2,5	o,2
18	85,85	13,72	2,2	2,4	o,2
19	86,11	13,6o	3,o	2,9	-o,1

Tablica 7.

c.d.

Analiza elementarna węglowodorów naftenowych, wydzielonych z pozostałości destylacyjnych rop o lp. 1 – 4o.

1	2	3	4	5	6
2o	85,96	13,46	3,1	2,8	-o,3
21	86,16	13,7o	2,6	2,5	-o,1
22	86,36	13,62	2,7	3,o	o,3
23	85,75	13,73	2,5	2,6	o,1
24	85,84	13,67	2,7	2,9	o,2
25	86,19	13,56	2,9	3,o	o,1
26	85,95	13,61	3,o	3,o	o,o
27	86,24	13,67	2,7	2,7	o,o
28	86,o6	13,91	2,o	2,5	o,5
29	86,41	13,57	3,o	3,o	o,o
3o	85,8o	13,8o	2,3	2,4	o,1
31	85,9o	13,82	2,1	2,2	o,1
32	85,96	13,85	2,4	2,3	-o,1
33	85,93	13,85	2,1	2,1	o,o
34	86,o5	13,69	2,5	2,6	o,1
35	86,o8	13,85	2,2	2,2	o,o
36	85,8o	13,78	2,5	2,5	o,o
37	85,8o	13,76	2,4	2,3	-o,1
38	85,9o	13,7o	2,7	2,7	o,o
39	85,83	13,98	1,8	2,o	-o,2
4o	85,8o	13,96	1,8	2,o	-o,2

niania $A = \lg \frac{I_0}{I}$ poszczególnych maksimów absorpcji.

W zakresie 65o - 165o cm^{-1} kolejność jest następująca: wartość pochłaniania przy 72o-725 cm^{-1} jest najmniejsza z trzech tutaj występujących maksimów absorpcji; przy częstotliwości 146o-65 cm^{-1} wartość pochłaniania jest najwyższa. W drugim zakresie /27oo-31oo cm^{-1}/ wartość pochłaniania przy częstotliwości 2855 cm^{-1} jest we wszystkich spektrogramach niższa od wartości A pasma absorpcji przy częstotliwości 292o-3o cm^{-1}.

Przebieg krzywej absorpcji w zakresach częstotliwości, leżących między wymienionymi maksymami absorpcji, jest również podobny dla większości rop. Jedynie ropy o lp. 1, 4, 9, 13, 14, 17, 27, 4o, wykazują w porównaniu z pozostałymi, nieco silniejszą absorpcję w zakresach 96o - 8o cm^{-1}, 116o -8o cm^{-1}, 13oo - 2o cm^{-1}. Na podstawie przebiegu krzywych absorpcji w wyżej wymienionych zakresach można zaobserwować, iż wzrost lub spadek intensywności absorpcji w jednym z wymienionych zakresów towarzyszy zawsze wzrostowi lub spadkowi intensywności absorpcji w pozostałych dwu zakresach.

Pewne różnice między spektrogramami daje się zaobserwować przy częstotliwości 68o cm^{-1}: na niektórych spektrogramach widoczne jest bardzo słabe pasmo absorpcyjne /lp. 1, 2, 6, 1o, 16, 19, 2o, 21, 24, 26, 29, 32, 33, 34, 35, 36, 39/, na innych - jest ono prawie lub całkowicie niewidoczne.

W tablicy 8 podano wspólne charakterystyczne cechy wszystkich spektrogramów, wydzielonych z rop o lp. 1 - 4o.

Tablica 8.

Charakterystyczne cechy widm podczerwieni węglowodorów naftenowych, wydzielonych z pozostałości destylacyjnych 4o polskich ropp /lp.1-4o/

Zakres 65o - 155o cm^{-1}						Zakres 27oo - 31oo cm^{-1}	
72o-725 cm^{-1}	138o cm^{-1}	1465 cm^{-1}	68o cm^{-1}	79o-83o cm^{-1}	Iloraz wartości pochłaniania $A_3 : A_2$ *)	2855 cm^{-1}	292o-3o cm^{-1}
1	2	3	Słabe pasmo absorpcji występujące tylko w niektórych spektrogramach	Obszar minimum absorpcji	Dla wszystkich spektrogramów wartość ilorazu mieści się w zakresie 1,8 - 2,1	I	II
	$A_1 < A_2 < A_3$					$A_I < A_{II}$	
$-/CH_2/_{\overline{n}}$ dla n większego od 3	CH_3	CH_3 i CH_2				CH_2	CH_2
						szerokie pasma absorpcji przy częstotliwości 2865-7o i 295o cm^{-1} posiadają charakterystyczne przegięcia.	

*) $A = \lg \frac{J_0}{J}$

Interpretacja wyników analizy widmowej

Maksimum absorpcji przy częstotliwościach nie większych od 725 cm^{-1} charakterystyczne jest dla struktury $-/CH_2/_n$ gdy $n \geq 3$ /98, 99, 100/. W związku z tym należy stwierdzić, iż przeprowadzona analiza widmowa nie ujawniła obecności struktur $-/CH_2/_n$ dla n mniejszego lub równego 3.

Maksimum przy częstotliwości 1380 cm^{-1} charakterystyczne jest dla grupy metylowej /98, 99, 101/ a przy częstotliwości 1460 cm^{-1} - dla grupy metylenowej i metylowej /98, 99, 101/. To ostatnie pasmo jest wynikiem nakładania się pasm charakterystycznych dla grup CH_2 i CH_3. Jego wartość pochłaniania jest zależna ~~zarówno~~ od ilości wymienionych grup, usytuowania grup CH_3 względem siebie oraz od grubości warstwy substancji poddanej analizie/98, 99, 101,102/. Natomiast wartość pochłaniania pasma absorpcji, przy częstotliwości 1380 cm^{-1}, jest zależna jedynie od ilości grup CH_3 a nie od ich położenia /101, 103/ oraz od grubości warstwy badanej substancji.

Wartość pochłaniania A:

$$A = \lg \frac{I_o}{I} = k \times c \times d$$

k - właściwa wartość pochłaniania przy jednostkowym stężeniu i jednostkowej grubości warstwy /absorptivity - ang./.

c - stężenie

d - grubość warstwy

Wartość ilorazu wartości pochłaniania $\frac{A \text{ przy } 1460 \text{ cm}^{-1}}{A \text{ przy } 1380 \text{ cm}^{-1}}$ jest zależna od struktury podstawników parafinowych, natomiast niezależna od grubości warstwy badanej substancji. Pozwala to na przeprowadzenie porównania spektrogramów węglowodorów naftenowych, wydzielonych z 40 różnych rop, mimo iż po-

miarów nie dokonano przy stałej, dla każdej frakcji, grubości warstwy. Wartości ilorazu dla frakcji węglowodorów naftenowych, wydzielonych z 4o różnych rop, zmieniają się nieznacznie od 1,8 do 2,1. Należy więc przypuszczać, że struktura podstawników parafinowych naftenowych węglowodorów, pochodzących z różnych rop, jest podobna.

Pasma absorpcji przy częstotliwości 2855 cm^{-1} i 292o - 3o cm^{-1} charakterystyczne są dla grupy metylenowej /99, 1o1/; na uzyskanych w tej pracy spektrogramach wymienione pasma posiadają załamania przy częstotliwości 2865 - 7o i 295o cm^{-1}. Odpowiada to maksimum absorpcji charakterystycznym dla grupy metylowej.

Krzywa absorpcji w zakresie 135o - 148o cm^{-1} na wszystkich spektrogramach posiada podobny przebieg. Na podstawie danych przytoczonych przez Mc Murry'ego /98/, Weissberger'a /99/, Bellamy'ego /1o1/ należy sądzić, iż absorpcja w tym zakresie zależy od typu rozgałęzienia łańcucha parafinowego oraz typu pierścieni naftenowych. Podobieństwo przebiegu krzywej absorpcji dowodzi podobieństwa struktury węglowodorów naftenowych. Na podstawie danych, przytoczonych przez wymienionych ostatnich autorów, należy również sądzić, że obecność jednego, słabego pasma absorpcji w zakresie 114o - 125o cm^{-1} dowodzi, iż podstawniki rozgałęzione nie są typowe dla węglowodorów naftenowych.

Żaden spektrogram nie wykazuje pasm absorpcyjnych, charakterystycznych dla węglowodorów aromatycznych, przy często-

tliwościach 87o - 877 cm^{-1} /1o4, 1o5/, 8o6 - 813 cm^{-1} /1o4, 1o5, 1o6/, 741 - 758 cm^{-1} /1o4, 1o5, 1o7/. Dowodzi to, iż węglowodory naftenowe zostały oddzielone od węglowodorów aromatycznych w sposób selektywny.

Interpretacja słabych pasm absorpcyjnych w zakresach 96o - 98o cm^{-1}, 116o - 118o cm^{-1} oraz 13oo - 132o cm^{-1} napotyka na trudności. Według danych, przytoczonych przez Weissberger'a /99/, Bellamy'ego /1o1/ i Cross'a /1o2/ pasmo przy 98o cm^{-1} związane jest z obecnością węglowodorów aromatycznych lub olefinowych typu $R_1C = CR_2$. Według Colombo i Sironi'ego /1o5/, Czernożukowa /1o8/, i Siergiejenki /1o9/ abrospcja w tym obszarze związana jest z obecnością pierścieni naftenowych. Pasmo przy częstotliwości 117o cm^{-1} należy przypisać obecności trzeciorzędowego atomu węgla /99, 1o1/ lub obecności związków aromatycznych /99, 1o1, 1o2/. Czernożukow /1o8/ przypisuje je obecności jednopierścieniowych węglowodorów naftenowych. Pasmo 13oo - 132o cm^{-1} nastręcza jeszcze większe trudności w interpretacji. Siergiejenko /1o9/ stwierdza, że nie udało się wyjaśnić, jaka grupa strukturalna powoduje absorpcję w tym zakresie. Colombo /1o5/ nie zajmuje się interpretacją tego pasmo mimo, iż jest ono bardzo wyraźne na przytoczonych przez niego spektrogramach. Czernożukow /1o8/ przypisuje je obecności rozgałęzionych podstawników alkilowych, nie podaje jednak literatury źródłowej stanowiącej podstawę tej interpretacji; ponadto dane doświadczalne, przytoczone przez autora pozostają w sprzeczności z tym twierdzeniem.

Na podstawie wyników, uzyskanych w tej pracy, należy przypusz-

czać, że:

1/ obecność pasm absorpcyjnych w trzech ostatnio wspomnianych zakresach częstotliwości związana jest z obecnością tej samej grupy strukturalnej, ponieważ, jak wspomniano uprzednio, wzrost lub spadek intensywności absorpcji w jednym z tych zakresów połączony jest ze wzrostem lub spadkiem intensywności w pozostałych dwu zakresach,

2/ nie należy przypuszczać, by owe pasma absorpcyjne związane były z obecnością węglowodorów aromatycznych, ponieważ spektrogramy nie wykazują pasm absorpcyjnych, które są charakterystyczne dla węglowodorów aromatycznych /przy częstotliwościach niższych od 880 cm^{-1}/.

Wyniki analizy widmowej węglowodorów naftenowych, wydzielonych z 40 rop, dowodzą że:

struktura węglowodorów naftenowych, wchodzących w skład wysokomolekularnej części różnych rop, jest podobna; węglowodory izoparafinowe, izoparafinowe podstawniki /o stopniu rozgałęzienia uniemożliwiającym utworzenie adduktu z karbamidem/ oraz grupa $-/CH_2/_n$ dla $n \leqslant 3$ - nie są typowymi elementami strukturalnymi wysokomolekularnej części rop.

5. Pomiar kąta stratności oraz oporności właściwej węglowodorów naftenowych, wydzielonych z niektórych rop

Stwierdzono, że kąt stratności węglowodorów naftenowych zmienia się w szerokich granicach. Przy częstotliwości 45 Hz i w temperaturze 9o°C wynosi on od o,oo235 do o,o258. Oporność właściwa, mierzona przy napięciu 5oo V i w temperaturze 9o°C, zmienia się od 8,6 x 1o^{12} Ω do 1,2 x 1o^{14} Ω.
Nie stwierdzono żadnej zależności między wymienionymi własnościami elektrycznymi a składem strukturalnym węglowodorów naftenowych. W związku z tym wydaje się prawdopodobne, że dla ujawnienia zależności między własnościami elektrycznymi a strukturą węglowodorów naftenowych, należało by przeprowadzić bardziej wyczerpujący rozdział frakcji węglowodorów naftenowych. Ponieważ zakres niniejszej pracy nie pozwalał na rozszerzenie badań w tym kierunku, zrezygnowano z pomiaru własności elektrycznych węglowodorów naftenowych wydzielonych z następnych rop.

WNIOSKI

I. Wybór surowca do produkcji olejów o wysokim wskaźniku lepkości

Stwierdzono, że zawartość węglowodorów naftenowych w pozostałościach destylacyjnych badanych rop waha się od 32% wag. do 54% wag.

W 57% rop zaw. w-ów naftenowych wynosi od 3o% do 4o% wag.
w 43% " " " " " od 4o% do 54% wag.

Ponadto stwierdzono, że własności fizyczne węglowodorów naftenowych /tablica 4, 4-6a/ oraz ich skład strukturalny /tablica 4, 4-6a, 8/ są bardzo podobne. Do tych cech podobieństwa należy również zaliczyć wskaźnik lepkości, który u 86% rop jest wysoki - wynosi od 8o - 12o /jedynie w 7-miu ropach o lp. 2, 4, 1o, 14, 22, 25, 38 jest niższy od 8o/.

W związku ze znacznym podobieństwem węglowodorów naftenowych, wydzielonych z różnych rop, wydaje się, iż o wyborze surowca do produkcji tych wszystkich olejów, których podstawowym składnikiem są węglowodory naftenowe, powinna decydować zawartość tych węglowodorów w surowcu /destylatach olejowych lub pozostałościach destylacyjnych/. Zawartość tego typu węglowodorów w surowcu poddawanym rafinacji decyduje bowiem o wydajności - a w związku z tym - o kosztach procesu. Należy przy tym zwrócić uwagę, iż ropy pochodzące ze starszych formacji geologicznych zawierają nieco więcej węglowodorów naftenowych w pozostałościach destylacyjnych. Na 13 rop wydobywanych ze złóż kredy i jury - w 12 ropach zawartość węglowodorów naftenowych wynosi ponad 38% wag./pozostałość.

Natomiast w 27 ropach eocenu i oligocenu, jedynie w 15 ropach zawartość węglowodorów naftenowych wynosi ponad 38% wag.

Stwierdzono, że węglowodory naftenowe, wydzielone z rop o dużej zawartości parafiny - powyżej 5% wag. /oznaczono metodą Holde'go /97// posiadają szczególnie wysokie wskaźniki lepkości z 16-tu rop tego typu /lp. 12, 15, 16, 17, 18, 2o, 24, 3o, 31, 39, 4o, 41, 43, 45, 46, 47/ - 15 zawiera węglowodory naftenowe o wskaźniku lepkości w y ż s z y m o d 99. Na tej podstawie należy przypuszczać, że obecność większych ilości parafiny w ropie pozostaje w zależności z korzystnymi własnościami lepkościowo-temperaturowymi węglowodorów naftenowych. Potwierdza to znane w praktyce zależności, które są podstawą tendencji do produkcji najlepszych gatunków olejów silnikowych z rop parafinowych.

Stwierdzono, że II-gie frakcje węglowodorów aromatycznych posiadają znacznie niższą zawartość atomów węgla w podstawnikach parafinowych w porównaniu z węglowodorami naftenowymi i I-szymi frakcjami węglowodorów aromatycznych /tablica 4-6a/.

% C_{Par} w-rów naftenowych	wynosi	od 47 do 66,	średnio	59
% C_{Par} I fr.w-rów arom.	"	od 43 do 6o,	"	52
% C_{Par} II fr. " "	"	od 28 do 47,	"	36

Szczególnie niski wskaźnik lepkości tych ostatnich węglowodorów /w 8o% frakcji, dla których można było obliczyć wskaźnik lepkości, jest on niższy od -1oo/ dowodzi, że podstawniki parafinowe są znacznie krótsze niż u węglowodorów naftenowych i węglowodorów aromatycznych, wchodzących w skład I-ych frakcji.

Spostrzeżenia te nakłaniają do wniosku, że w wyniku ewentualnego zastosowania procesu głębokiej hydrogenacji, policyklicznych węglowodorów aromatycznych olejowych frakcji większości rop, uzyska się węglowodory o znacznie gorszych własnościach lepkościowo-temperaturowych od tych, jakie posiadają węglowodory naftenowe i monoaromatyczne. W związku z tym dobór surowca do produkcji olejów smarowych za pośrednictwem wysokociśnieniowych metod hydrogenacji, musi być szczególnie starannie przeprowadzony. Należało by wyeliminować z przeróbki wyżej wspomnianym sposobem te ropy, które zawierają znaczne ilości węglowodorów aromatycznych o krótkich podstawnikach parafinowych lub poprzedzić proces hydrogenacji wstępną rafinacją, przy użyciu selektywnych rozpuszczalników, celem usunięcia z surowca węglowodorów tego typu.
Należy stwierdzić, że opublikowane w literaturze dane, dotyczące zagadnienia produkcji olejów mineralnych metodami wysokociśnieniowej hydrogenacji, nie traktują w sposób wyczerpujący problemu doboru surowca. Pozytywna ocena jakości olejów, produkowanych drogą hydrogenacji destylatów olejowych z pewnych rop, nie dowodzi jeszcze przydatności tychże metod do przeróbki dowolnie wybranego surowca.

2. Uwagi na temat ustalania optymalnego składu węglowodorowego olejów mineralnych

Dane tablicy 5 i tablicy 4-6a dowodzą, że węglowodory aromatyczne różnią się swymi własnościami lepkościowo-temperaturowymi. Szczególnie duże różnice można zaobserwować

w wartościach wkaźników lepkości. Wskaźnik lepkości I-ych frakcji węglowodorów aromatycznych zmienia się w szerokich granicach:od -188 do +92. Frakcje wydzielone z rop o lp. 9, 21, 3o, 41, 45, 46, 48, 49 posiadają wskaźniki lepkości o wartości wyższej od 7o, a więc tego samego rzędu, jak węglowodory naftenowe wydzielone z niektórych rop.
Porównanie własności lepkościowo-temperaturowych II-gich frakcji węglowodorów aromatycznych prowadzi do wniosku, iż zróżnicowanie własności tego składnika grupowego, jest jeszcze większe:

VI obliczony wg. IP 73/53 zmienia się od -26 do -286
VI " " PN C-04015 " " od -89 do wartości niższych od -27o. Dla niektórych frakcji nie udało się obliczyć wskaźnika lepkości, ponieważ posiadały one w 1oo°C zbyt dużą lepkość.

Wydaje się uzasadnione, by przy produkcji olejów, dla których wysoki wskaźnik lepkości nie jest najistotniejszą własnością eksploatacyjną, pozostawić w rafinacie te węglowodory aromatyczne, które mają nieco tylko niższy wskaźnik lepkości od węglowodorów naftenowych.
W związku z faktem, że węglowodory aromatyczne są zróżnicowane w swych własnościach, reżim rafinacji oraz optymalny skład węglowodorowy danego gatunku oleju, powinien być ustalany odrębnie dla każdego surowca.

II. Próby zastosowania badań grupowego i strukturalnego składu wysokodrobinowej części rop w geochemii ropy naftowej

1. Genetyczne zależności między niektórymi grupowymi składnikami polskich rop

Zbadano skład grupowy wysokodrobinowej części rop polskich i stwierdzono, że wartości stosunków wagowych, w jakich występują podstawowe składniki grupowe - węglowodory naftenowe, węglowodory aromatyczne oraz żywice - zawarte są w wąskim zakresie. W przeciwieństwie do tego wartości stosunków wagowych pozostałych składników grupowych przeczą istnieniu jakichkolwiek proporcjonalności w ich wzajemnym występowaniu. Dowodzi to, iż między węglowodorami naftenowymi, aromatycznymi i żywicami istnieje więź genetyczna. W sprzeczności z ustalonym faktem pozostają hipotezy, według których, dopiero migracja i nagromadzenie w kolektorach doprowadza do połączenia rzekomo odrębnych genetycznie składników ropy. W świetle tych hipotez nie da się wyjaśnić, dlaczego w pozostałościach destylacyjnych 49 rop, pochodzących z odrębnych pól naftowych, wymienione składniki grupowe występują w bardzo zbliżonych stosunkach ilościowych.

2. Podobieństwo węglowodorów naftenowych, wydzielonych z różnych rop a zagadnienie procesu przeobrażenia ropy naftowej w złożach

Stwierdzono, że węglowodory naftenowe kilkudziesięciu różnych rop, stanowiące najliczniejszy składnik wysokodrobinowej części rop, wykazują znaczne podobieństwo podstawowych własności fizycznych oraz strukturalnych. Spostrzeżenie to pozwala przypuszczać, że teza Rossini'ego /19/, iż wszystkie ropy składają się z tych samych związków a różnice we własnościach fizycznych i chemicznych rop i ich frakcji są w zasadzie spowodowane jedynie różnicą w ilościach w jakich występują podstawowe składniki, dotyczy również polskich rop.

W związku z tymi spostrzeżeniami narzuca się wniosek, iż spośród wielu hipotez, dotyczących chemizmu procesu powstawania i przeobrażenia ropy w złożach, na uwagę zasługują te, które zakładają, że o k i e r u n k u p r z e m i a n decydują czynniki o powszechnym oddziaływaniu, t.j. takie w których zasięgu pozostawały złoża rop wszystkich części świata i które działały w różnych epokach historii ziemi.

W związku z badaniami polskich rop należy stwierdzić, iż fakt, że występują one w złożach reprezentujących różne formy litologiczne, nie wywarł i s t o t n e g o w p ł y w u na własności wysokomolekularnej części rop. Należy więc przypuszczać, że ten czynnik nie należy do zespołu czynników decydujących o kierunku przemian ropy naftowej w złożach.

Na podstawie znacznego podobieństwa węglowodorów naftenowych, w porównaniu z węglowodorami aromatycznymi, przypuszczać należy, że pierwszy z wymienionych składników grupowych jest bardziej zaawansowany w procesie przeobrażenia.

Literatura cytowana

1/ N.I. Czernożukow - Tiechnołogia niefti, t. III. Gostoptiechizdat, Moskwa, 1952, 148.

2/ K.A. Kobe, J.J. Mc Ketta - Advances in Petroleum Chemistry and Refining, vol. I. Interscience Publishers, Inc., 1958, 432.

3/ Nauczno-tiechniczeskaja konfierienoja po woprosu osnownych naprawlienij i processow pierierabotki siernistych nieftiej. Praga, 1962.

4/ K.A. Kobe, J.J. Mc Ketta - Advances in Petroleum Chemistry and Refining, vol. II. Interscience Publishers, Inc., New York, 1959, 110.

5/ A.I. Dinces, A.W. Drużynina - Sinteticzeskie smazocznyje masła. Gostoptiechizdat, Moskwa, 1958.

6/ I.F. Błagowidow - Proizwodstwo masieł iz sowietskich siernistych nieftiej tipa romaszkinskoj. Matieriały nauczno-tiechniczeskoj konfierienoji po woprosu osnownych naprawlienij i processow pierierabotki siernistych nieftiej, Praga, 1962.

7/ D.L. Goldsztein - Chim. prom, 11, 574 /1958/.

8/ D.W. Muszenko, M.I. Lewina - Biezmazutnaja pierierabotka niefti. Gostoptiechizdat, Leningrad, 1961.

9/ C. Padovani, V. Berti, D. Sartirana, B. Bosoni - Fifth World Petroleum Congress, Section III, Paper 7, New York, 1959.

10/ W.E. Bradley, G.W. Hendricks, H.C. Kaufman, A.E. Kelley - Ibid., Paper 5.

11/ A. Acker, B. Choisnet - Ibid., Paper 12.

12/ W. Sznabel, M. Wieczerka - Naucznoe-techniczeskaja konfierienoja po woprosu osnownych naprawlienij i processow pierierabotki siernistych nieftiej, Praga, 1962.

13/ J.A. Berriman - Third World Petroleum Congress, Sec. III, E.J. Brill, Leiden, 1951.

14/ Pierierabotka niefti, t. 2. Gostoptiechizdat, Moskwa, 1958, 189.

15/ A.O. Pikkila, H.W. Shea, J.W. Bartholomew, R.W. Killingsworth - Fourth World Petroleum Congress. Roma, 1955, 169.

16/ G. Nyul, E. Vamos - Chemische Technik, 9, 72 /1957/.

17/ Sbornik trudow mieżwuzowskogo sowieszczania po chimii niefti. Izd. Moskowskogo Uniwersiteta, Moskwa, 1960.

18/ H.M. Smith, H.N. Dunning, H.T. Rall, J.S. Ball - Paper presented to a Session on Fundamental Research during the 24-th Midyear Meeting of the Amer. Petroleum Institute's Division of Refining, New York, May 29, 1959.

19/ F.D. Rossini, B.J. Mair - Fifth World Petroleum Congress, Sec. V. New York, 1959, 223.

20/ F.D. Rossini, B.J. Mair, A.J. Streiff - Hydrocarbons from Petroleum. Reinhold Publishing Co., New York, 1952.

21/ L.A. Mikeska - Ind. Eng. Chem., 28, 970 /1936/.

22/ L.A. Mikeska, C.F. Smith, E. Lieber - J. Org. Chem., 2, 499 /1938/.

23/ E. Neyman-Pilat, S. Pilat - Ind. Eng. Chem., 33, 1382 /1941/.

24/ J. Müller, E. Neyman-Pilat - J. Inst. Petroleum Techn., 23, 669 /1937/.

25/ N.I. Czernożukow, S.E. Krejn, B.W. Łosikow - Chimia mineralnych masieł. Gostoptiechizdat, Moskwa, 1959, 112.

26/ A.D. Pietrow - Chimia motornych topliw. Izd. Akademii Nauk SSSR, Moskwa, 1953, 364.

27/ N.I. Czernożukow, S.E. Krejn - Okislajemost mineralnych masieł. Gostoptiechizdat, Moskwa, 1955.

28/ Okislienie uglewodorodow w żidkoj fazie, sbornik statiej. Izd. Akademii Nauk SSSR, Moskwa, 1959, 220.

29/ A.J. Groszek, D.J. Palmer - J. Inst. Petroleum, 47, 295 /1961/.

30/ N.I. Czernożukow, S.E. Krejn, B.W. Łosikow - Chimia mineralnych masieł. Gostoptiechizdat, Moskwa, 1959, 354.

31/ J.D. Giliarow - Nowosti Nieftianoj Tiechniki, Nieftiepierierabotka, 4, 23 /1956/.

32/ S.W. Sinielnikow - Ibid., 7, 3 /1956/.

33/ S.E. Krejn, R.W. Kułakowa - Nieftianyje isolacjonnyje masła. Gosenergoizdat, Moskwa, 1959, 77.

34/ Sprawozdanie z prac Instytutu Naftowego - Ocena olejów kablowych metodą analizy chromatograficznej i grupowej. Kraków, 1958.

35/ Z. Siciński - Conference Internationale des Grands Réseaux Électriques à Haute Tension, Paris, Session 1958, Juin, Raport No 137.

36/ V. Pallo, J. Prokes - Acta Chimica Academiae Scientiarum Hungaricae, 18, 215 /1959/.

37/ W.A. Gruse, D.R. Stevens - Chemical Technology of Petroleum, Third Ed., Mc Graw-Hill, New York, 1960.

38/ D.D. Fuller - Teoria i praktyka smarowania. Przekład

z jęz. ang., PWT, Warszawa, 1960, 7.

39/ E.W. Dean, G.H.B. Davis - Chem. § Met. Eng., 36, 618/1929/.

40/ S. Pilat - Zarys technologii nafty. Lwów, 1939, 288.

41/ R.N.J. Saal - Fifth World Petroleum Congress, Sec. V, New York, 1959, Paper 30.

42/ J.C. Geniesse - Ibid., Paper 30 A.

43/ ASTM D 567-53, ASTM Standards on Petroleum Products, published by the American Society for Testing Materials, 1959, 277.

44/ L.A. Mikeska - J. Org. Chem., 6, 787 /1941/.

45/ A.D. Pietrow, D.N. Andrejew - Żurnał Obszczej Chimii, 12, 95 /1942/.

46/ K. van Nes, H. van Westen - Sostaw masliany ch frakcji niefti i ich analiz. Izd. Inostrannoj Literatury, Moskwa, 1954, 395. Przekład z języka ang.

47/ C. Boelhouwer, J. Steenis, H.I. Waterman - Fuel, 33, 60 /1954/; J. Cornelissen, H.I. Waterman - Brennstff-Chemie, 37, 404 /1956/.

48/ L.G. Żerdiewa, F.G. Sidliaronok, N.I. Wieliziariewa - Chimia i tiechn. topliwa, 1, 17 /1956/.

49/ L.G. Żerdiewa - Ibid., 7,/1956/.

50/ S.E. Krejn, M.S. Borowaja - Ibid., 9, 11 /1957/.

52/ A.D. Pietrow - Chimia motornych topliw. Izd. Akademii Nauk SSSR, Moskwa, 1933,408.

52/ W.A. Gruse, D.R. Stevens - Chemical Technology of Petroleum, third ed.,Mc Graw-Hill, New York, 1960, 539.

53/ A.M. Kuliew - Prisadki k smazocznym masłam. Azernieftnieszr, Baku, 1960, 8.

54/ W.A. Kaliszewskij - Sowremiennyje mietody proizwodstwa smazocznych masieł. Gostoptiechizdat, 1947.

55/ N.I. Czernożukow - Tiechnołogia niefti, t. III, Gostoptiechizdat, 1952,

56/ A.M. Kuliew, R.Sz. Kuliew, M.I. Aliew - Chimiczeskij sostaw i ekspluatacjonnyje swoistwa masieł / Trudy sowieszczania/, Gostoptiechizdat, 1957.

57/ P.F. Andrejew, A.I. Bogomołow, A.F. Dobriański - Priewraszczienje niefti w prirodie. Gostoptiechizdat, Leningrad, 1958.

58/ A.A. Karcew - Nieft i gaz, Izwiestia Wysszych Uczebnych Zawiedienij, 8, 3 /1959/.

59/ K. Bohdanowicz - Surowce mineralne świata, t. III, Wyd. Geologiczne, Warszawa, 1953.

60/ P.V. Smith - Fourth World Petroleum Congress, Sec. I, Rome, 1955, 360.

61/ A.W. Uspieńskij, A.S. Czernyszewa, J.A. Mandrykina- Izwiestia AN SSSR, sieria gieoł., No 5 /1949/.

62/ W.W. Weber - XX Mieżdunarodnyj Gieołogiczeskij Kongress, Matieriały po Gieołogii Niefti. Gostoptiechizdat, Moskwa, 1958, 7.

63/ A.W. Topozijew, W.A. Sokołow - Ibid., 101.

64/ G. Stadnikoff - Erd"ol u. Kohle, 8, 509 /1958/.

65/ W.B. Porfiriew - XX Mieżdunarodnyj Gieołogiczeskij Kongress,,Materiały po gieołogii niefti. Gostoptiechizdat, Moskwa, 1958, 139.

66/ C.E. Zo Bell, D.Q. Anderson - Bull. Am. Assoc. Petroleum Geol., 20, 258 /1956/.

67/ Dokład Orgkomiteta AN SSSR po organizacji diskusji, poświaszczonnoj problemie proischażdienia niefti. Gostoptiechizdat, Moskwa, 1958, 13.

68/ R.W. Stone, C.E. Zo Boll - Ind. Eng. Chem., 44, 2564, /1952/.

69/ B.T. Brooks, S.S. Kurtz, C.E. Boord, L. Schmerling - The Chemistry of Petroleum Hydrocarbons. Reinhold Publishing Co.,New York, 1954, 83.

70/ Jak p. 18

71/ A.N. Snarskij - Matieriały po diskusji po problemie proischożdienia niefti i migracji niefti. Izd. AN USSR, Kijow, 1955, 167.

72/ A.F. Dobriański, P.F. Andrejew, A.I. Bogomołow - Gieochimiczeskij sbornik, No 5, Trudy Wsiesojuznogo Nieftianogo Nauczno- Issledowatielskogo Gieołogorazwiedocznogo Instituta, Leningrad, 1958, 12.

73/ A.F. Dobriańskij - Gieochimia niefti. Gostoptiechizdat, Moskwa, 1948.

74/ B.T. Brooks - Ind. Eng. Chem., 44, 2570 /1952/.

75/ N.B. Wassojewicz - XX Mieżd. Gieoł. Kongress, Matieriały po gieołogii niefti. Gostoptiechizdat, Moskwa, 1958, 113.

76/ C. Engler, H. Höfer - Das Erd^ol, Leipzig, 1909.

77/ Chimiczeskij sostaw nieftiej i nieftianych produktow, Trudy GrozNII, Moskwa, 1935, 230.

78/ S.G. Siergiejenko, J.G. Gordasz - Trudy Instituta Niefti K AN SSSR, Moskwa,/1958/, 12, 88.

79/ W. Kisielow, Cz. Kajdas - Zeszyty Naukowe Politechniki

Śląskiej, Chemia 7, 45,3 /1961/.

80/ Jak p. 58.

81/ E.A. Robinson - Niefti Tatarskoj ASSR. Izd. Akademii Nauk ASSR, wtoroje izd.,Moskwa, 1960, 22, 39, 59, 73, 85, 96, 108, 139, 153.

82/ J.G. Mc Nab, P.V. Smith, R.L. Betts - Ind. Eng. Chem., 44, No 11 /1952/.

82/ Sowieszczanje po problemie proischożdienia niefti i gaza. AN SSSR i Ministerstwo Gieołogii i Ochrony Niedr SSSR, Moskwa, 1958.

84/ Jak p. 57.

85/ N.A. Jeremienko - Gieołogia niefti i gaza. Gostoptiechizdat, Moskwa, 1961, 268.

86/ N.I. Czernożukow, S.N. Krejn, B.W. Łosikow - Chimia mineralnych masieł. Gostoptiechizdat, Moskwa, 1959.

87/ S.R. Siergiejenko - Wysokomolekularnyje sojedinienija niefti. Gostoptiechizdat, Moskwa, 1959.

88/ R.W. Sauer, T.A. Washall, F.W. Melpolder - Anal. Chem., 1327 /1957/.

89/ M.S. Norris, J.G. O'Connor - Ibid., 275 /1959/.

90/ S.R. Begeman, P.L. Cramer - Ind. Eng. Chem., 2, 202 /1955/.

91/ A.L. Jones - IBid., 2, 212 /1955/.

92/ F.W. Melpolder, R.A. Brown, T.A. Washall, W. Doherty, W.S. Young - Anal. Chem., 26, 1904 /1954/.

93/ Polska norma PN C-04015.

94/ Erdöl u. Kohle, 5,329 /1959/.

95/ K. van Nes, H. van Westen - Sostaw maslianych frakcji niefti i ich analiz. Izd. Inostrannoj Literatury, Moskwa,

1954, 316 i 337. Przekład z języka ang.

96/ Sostaw i swoistwa wysokomolekularnoj czasti niefti. Sbornik rabot, Izd. AN SSSR, Moskwa, 1958;
S.R. Siergiejenko - Wysokomolekularnyje sojedinienija niefti. Gostoptiechizdat, Moskwa, 1959.

97/ C. Zerbe - Mineralöle u. verwandte Produkte. Springer-Verlag, Berlin, 1952, 445.

98/ H.L. Mc Murry, Vernon Thornton - Anal. Chem., 2, 318 /1952/.

99/ A. Weissberger - Technique of Organic Chemistry, vol. IX. Interscience Publishers Inc., New York, 1956, 247.

100/ W. Jogansen - Zawodskaja Laboratoria 25, 302 /1959/.

101/ L.J. Bellamy - The Infra-Red Spectra of Complex Molecules. J. Wiley & Sons, Inc., New York, 1954.

102/ A.D. Cross - Introduction to Practical Infra-Red Spectroscopy. Butterworths Scientific Publications, London, 1960.

103/ C. Francis - J. Chem. Phys. 18, 861/1950/.

104/ R. Leutner - Erdöl u. Kohle 9, 697 /1961/.

105/ U. Colombo, G. Sironi - Fifth World Petroleum Congress, Sec. I, New York, 1959.

106/ W.W. Weber, A.I. Gorskaja, E.A. Glebowskaja - Bituminoobrazowanje w czetwierticznych osadkach i genezis niefti. Gostoptiechizdat, Moskwa, 1960, 222.

107/ G. Brandes - Erdöl u. Kohle, 700 /1958/.

108/ E.F. Jaczenko, N.I. Czernożukow - Chimia i tiechnołogia topliw i masieł, No 10 /1960/.

109/ S.R. Siergiejenko, M.I. Krasawczenko, M.P. Tietierina - Trudy Instituta Niefti, t. XII, 106 /1959/.

BG Politechniki Śląskiej
nr inw.: 11 - 15027
Cz.Ab 35650