

# CHEMIA z. 41

ANNA MARZEC-PAWŁOWSKA

## **PRÓBA ZDEFINIOWANIA I OZNACZENIA STOPNIA PRZEOBRAŻENIA ROP NAFTOWYCH**

**P O L I T E C H N I K A Ś L Ą S K A**  
**ZESZYT NAUKOWY Nr 206 – GLIWICE 1968**

SPIS TREŚCI

	Str.
Od autora . . . . .	3
1. Wstęp . . . . .	5
2. Obecny stan wiadomości o chemii metamorfozy rop naftowych w przyrodzie . . . . .	5
3. Stopień przeobrażenia rop . . . . .	8
Część doświadczalna	
4. Wstępna charakterystyka rop stanowiących przedmiot badań . . . . .	10
5. Schemat analizy rop . . . . .	11
6. Definicja i sposób oznaczania stopnia przeobrażenia rop naftowych . . . . .	13
6.1. Definicja stopnia przeobrażenia rop . . . . .	13
6.2. Niektóre charakterystyczne cechy składu chemicznego węglowodorowej części rop naftowych . . . . .	15
6.3. Sposób oznaczania stopnia przeobrażenia rop naftowych . . . . .	20
6.4. Konfrontacja rezultatów oznaczenia stopnia przeobrażenia rop z danymi geologicznymi obszaru Karpat i Przedgórze . . . . .	20
7. Interpretacja zależności $Y = -2,25 X + 105$ . . . . .	23
7.1. Wzajemne przemiany węglowodorów aromatycznych i nasyconych . . . . .	24
7.2.1. Proces dysproporcjonowania wodoru w świetle danych analizy widmowej w zakresie podczerwieni . . . . .	26
7.2.2. Proces dysproporcjonowania wodoru w świetle danych analizy widmowej w zakresie nadfioletu . . . . .	30
7.2.3. Proces odszczepienia w świetle danych analizy w zakresie magnetycznego rezonansu jądrowego . . . . .	33
7.2.4. Proces uwodornienia w świetle wyników analizy elementarnej . . . . .	35
7.3. Podsumowanie wyników . . . . .	37
8. Chemia procesu metamorfozy rop naftowych w świetle uzyskanych wyników . . . . .	38
Uzupełnienie . . . . .	43
Literatura . . . . .	48
Streszczenia . . . . .	50

POLITECHNIKA ŚLĄSKA

ZESZYTY NAUKOWE

Nr 206

ANNA MARZEC-PAWŁOWSKA

**PRÓBA ZDEFINIOWANIA I OZNACZENIA  
STOPNIA PRZEOBRAŻENIA ROP NAFTOWYCH**

PRACA HABILITACYJNA Nr 68

Data otwarcia przewodu habilitacyjnego 15. II. 1968 r.

0.  
73  
1

REDAKTOR NACZELNY ZESZYTÓW NAUKOWYCH  
POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ

*Fryderyk Staub*

REDAKTOR DZIAŁU

*Iwo Pollo*

SEKRETARZ REDAKCJI

*Tadeusz Matula*

553.982.061.17:550.4:547.912 (043)



58070

Dział Nauki — Sekcja Wydawnictw Naukowych — Politechniki Śląskiej  
Gliwice, ul. Konarskiego 23

D409/68

Nakł. 100+190 Ark. wyd. 2,8 Ark. druk. 3,6 Papier offsetowy kl. III. 70x100, 80 g  
Oddano do składu 4.1.1968 Podpis. do druku 26.2.1968 Druk ukończ. w marcu 1968  
Zam. 99 4.1.1968 K-23 Cena zł 4,-

Skład, fotokopie, druk i oprawę  
wykonano w Zakładzie Graficznym Politechniki Śląskiej w Gliwicach

OD AUTORA

Panu Profesorowi dr inż. Włodzimierzowi Kisielbowski, Kierownikowi Katedry Technologii Nafty i Paliw Płynnych Politechniki Śląskiej wyrażam głęboką wdzięczność za życzliwe ustosunkowanie się do mojej pracy oraz za cenne rady i uwagi, udzielane przy opracowywaniu niniejszego zagadnienia. Dziękuję również za wyrażenie zgody na wykorzystanie niektórych danych dotyczących składu chemicznego rop polskich, uzyskanych w wyniku systematycznych badań zespołu Pracowników Katedry Technologii Nafty i Paliw Płynnych oraz Pracowni Petrochemicznej Instytutu Chemii Organicznej PAN. Składam również podziękowania Kolegom, którzy przyczynili się do uzyskania tych wyników, zwłaszcza w zakresie czasochłonnej pracy nad rozdziałem rop na składniki grupowe.

Ministrowi Oświaty i Szkolnictwa Wyższego Panu Profesorowi dr Henrykowi Jabłońskiemu składam serdeczne podziękowania za przyznanie stypendium, które umożliwiło mi odbycie kilkumiesięcznych studiów w School of Chemical Sciences, University of East Anglia.

Panu Profesorowi A.R. Katritzky'emu, Dziekanowi School of Chemical Sciences pragnę wyrazić podziękowania za nieograniczone możliwości korzystania z cennej aparatury analitycznej w kierowanym przez Niego ośrodku.

Władzom Politechniki Śląskiej wyrażam głęboką wdzięczność za przyznanie mi stypendium habilitacyjnego.

## 1. WSTĘP

Geneza rop naftowych i dalsze ich przemiany chemiczne w skorupie ziemskiej oraz chemia procesu przeobrażenia bituminów rozproszonych stanowią jeden z podstawowych problemów geochemii organicznej. Zagadnienia te wymagają wyjaśnienia z punktu widzenia przyrodoznawstwa.

Potrzeba podejmowania prób rozwiązania wymienionych zagadnień wynika ponadto z faktu, iż koszty poszukiwań nowych złóż ropy naftowej są bardzo wysokie i obciążają budżety państwowe w sposób bardzo istotny. Obecnie stosowane metody poszukiwań, są w przeważającej mierze oparte na metodach geofizycznych, przy znikomym udziale metod geochemicznych. Nie wykluczone zatem, że wzrost udziału tych ostatnich przyczyni się do wzrostu efektywności poszukiwań. Próby wprowadzenia nowych, geochemicznych kryteriów poszukiwań muszą być jednak poprzedzone badaniami podstawowymi w zakresie geochemii naftowej.

## 2. OBECNY STAN WIADOMOŚCI O CHEMII METAMORFIZMU ROP NAFTOWYCH W PRZYRODZIE

Geneza ropy naftowej oraz zagadnienie jej metamorfizmu w złożach stanowi przedmiot badań i dociekań od blisko stu lat. Bibliografia tego zagadnienia jest bardzo obszerna i wyczerpująca jej omówienie nie jest możliwe w ramach niniejszej pracy. Niektóre kierunki badań nad genezą ropy zostały przedstawione w formie odrębnego opracowania [1].

W ostatnich latach wyniki badań nad tymi zagadnieniami są referowane systematycznie na:

- Międzynarodowych Kongresach Geochemii Organicznej organizowanych przez European Branch of the Organic Geochemistry

Group of the Chemical Society [2, 3] odbywających się co dwa lata;

- Międzynarodowych Konferencjach geochemii ropy i gazu [4-7], organizowanych przez Instytuty Naftowe i Geologiczne Czechosłowacji, Niemieckiej Republiki Demokratycznej, Polski i Węgier, w 2-3-letnich okresach czasu;
- Wszechwiązkowych Konferencjach poświęconych Genecie Ropy i Gazu [8], organizowanych przez Akademię Nauk ZSRR w kilkuletnich okresach czasu;
- Światowych Kongresach Naftowych [9-11] organizowanych przez stały, międzynarodowy komitet co cztery lata.

Do zagadnień dominujących wśród referowanych na wymienionych zjazdach a dotyczących geochemii ropy, należą badania nad:

- naturą substancji stanowiącej pramaterię ropy,
- chemią i mikrobiologią procesu akumulacji substancji organicznej w basenach wodnych,
- chemią procesu przemiany substancji organicznej w ropę i gaz ziemny oraz dalszej metamorfozy ropy,
- chemiczną charakterystyką bituminów rozproszonych oraz zagadnieniem związków genetycznych między bituminami a ropą,
- wpływem procesu migracji ropy i gazu na ich skład chemiczny,
- metodami wykrywania anomalii gazowych i bitumicznych na powierzchni ziemi.

Postępy badań nad wszystkimi niemal wymienionymi problemami, a w szczególności nad zagadnieniem genezy i metamorfozy ropy, uzależnione są głównie od poznania pełnego składu chemicznego ropy. Ten kierunek ma już pewne osiągnięcia a jego znaczenie będzie wzrastać w miarę rozwoju metod rozdzielania wielkocząsteczkowych związków organicznych oraz metod identyfikacji.

W niektórych ropach stwierdzono obecność substancji o budowie znamiennej dla pewnych grup związków biogenicznych. Należą tu węglowodory izoparafinowe, tzw. izoprenoidy [12]. Są to węglowodory o budowie szkieletu węglowego analogicznej do tej, jaka jest charakterystyczna dla rozpowszechnionych

w przyrodzie pigmentów karotenoidowych, witamin A, E, K oraz likopenu i skwalenu. Porównanie struktury izoprenoidów i wymienionych związków prowadzi do wniosku, iż ten rodzaj węglowodorów izoparafinowych powstał w wyniku reakcji dehydratacji i dekarboksylacji oraz rozszczepienia łańcucha węglowego wymienionych biogenicznych substancji.

W kilku ropach stwierdzono obecność węglowodorów o szkielecie węglowym cyklopentanofenantrenu [13], charakterystycznym dla steroidów. Porównanie obu grup związków skłania do wniosku, iż owe węglowodory mogły powstać ze steroidów na drodze ich uwodornienia.

Stwierdzenie korelacji pomiędzy wymienionymi składnikami ropy jak również, znacznie wcześniej odkrytymi w ropach, porfirynami a substancjami biogenicznymi, może doprowadzić do istotnych wniosków, dotyczących chemii przemiany parametrii ropy w ropę oraz dalszej jej metamorfozy. Jednakże, wnioski takie mogą być wyciągnięte dopiero wówczas, gdy będzie można ustalić bezspornie, że zawarte w ropach substancje o charakterystycznej dla związków biogenicznych budowie, są rzeczywistymi, syngenetycznymi a nie- przypadkowymi składnikami ropy. Wydaje się, że o syngenetyczności takich substancji będzie można mówić dopiero wówczas, gdy okaże się, że występują one we wszystkich ropach lub w znacznej ich większości.

Bardziej obiecujące perspektywy są związane z badaniami składu ropy, zmierzającymi do ujawnienia charakterystycznych, ogólnych prawidłowości w składzie.

W benzynach trzydziestu radzieckich ropy stwierdzono prawidłowości [14], polegające m.in. na tym, że pewne grupy izomerów występują w stałych stosunkach ilościowych, analogicznych do tych, jakie charakteryzują stany równowagi reakcji izomeryzacji węglowodorów w temperaturze 600<sup>o</sup>K. Na tej podstawie, autorzy utrzymują, że podstawową reakcją geochemiczną, decydującą o składzie niskocząsteczkowej części ropy, jest reakcja izomeryzacji.

Badanie frakcji benzynowych osiemnastu ropy amerykańskich [15] i porównanie ich z analogicznymi frakcjami otrzymanymi

na drodze krakingu termicznego, katalitycznego i hydrokrakingu, doprowadziło do stwierdzenia podobieństwa składu benzyn, wydzielonych z rop oraz benzyn, pochodzących z krakingu termicznego średnich frakcji tych rop. Na tej podstawie autorzy dochodzą do wniosku, iż kraking termiczny jest procesem geochemicznym decydującym o powstaniu lekkich frakcji rop naftowych w złożach.

Zagadnienie genezy oraz procesu przeobrażenia rop w złożach w sposób całkowicie odmienny zostało potraktowane przez A.F. Dobriańskiego [16]. Jego teoria metamorfozy została oparta na wnioskach, wypływających z zastosowania zasad termodynamiki chemicznej do układu, który, zdaniem Dobriańskiego, pramateria ropy a następnie ropa w złożach reprezentuje: układem tym jest złożona mieszanina wielkocząsteczkowych organicznych związków, pozostająca pod wpływem temperatury 100-200°C oraz ciśnienia 100-150 at. W takim układzie mogą, zdaniem autora, zachodzić jedynie procesy dysproporcjonowania wodoru oraz rozszczepiania drobin [16, str. 183, 431, 449]. Fragmenty teorii Dobriańskiego zostały następnie szczegółowo opracowane przez P.F. Andrejewa [17], który dla poszczególnych klas węglowodorów określił kierunki ich dalszych samorzutnych przemian na podstawie zasad termodynamiki chemicznej. W rozważaniach Andrejewa, podobnie jak i Dobriańskiego, brano pod uwagę ten sam, opisany poprzednio układ. Nie rozważano możliwości kontaktu substancji organicznej w złożach z jakimikolwiek innymi substancjami, np. z wodorem.

### 3. STOPIEŃ PRZEOBRAŻENIA ROP

Jeden z praktycznych aspektów badań nad chemią procesu metamorfizmu rop związany jest z tym, że badania te stwarzają przesłanki dla określania stopnia przeobrażenia rop, z czego wynika możliwość wyróżniania grup rop podobnych i całkowicie odmiennych. Wbrew pozorom, nie jest to łatwe. Umiemy, co prawda, badać różne własności rop oraz mierzyć wartości tych włas-

ności, ale nie możemy określić, które z tych własności zmieniają się pod wpływem czynników przypadkowych, a które są uzależnione od procesu metamorfizmu, dopóki nie jest znana istota tego procesu.

Możliwość wyróżniania grup rop o jednakowym lub różnym stopniu przeobrażenia wiąże się ściśle z możliwością opracowania kryteriów, pozwalających na określenie położenia skał macierzystych oraz kierunków migracji rop, co może mieć zasadnicze znaczenie w poszukiwaniach nowych złóż.

Do nielicznych propozycji określania stopnia przeobrażenia rop, które można znaleźć w literaturze dotyczącej geochemii nafty, należy formuła Dobriańskiego [16, str. 467]:

$$K = \frac{B \times Me}{100 \times d} \quad (1)$$

- K - stopień przeobrażenia ropy,
- B - zawartość frakcji wrzającej do 150°C, w ropie, w % wag.,
- Me - zawartość węglowodorów parafinowych w wymienionej frakcji,
- d - ciężar wł. ropy.

Z równania wynika, że miarą stopnia przeobrażenia winna być zawartość węglowodorów o małym ciężarze drobinowym, udział węglowodorów parafinowych w tej grupie węglowodorów oraz ciężar wł. ropy. Ten sposób pomiaru stopnia przeobrażenia oparty jest na przesłankach, wynikających z teorii metamorfizmu Dobriańskiego. Wydaje się jednak, że wielkość stopnia przeobrażenia obliczona wg równania (1), będzie w znacznym stopniu uzależniona, nie tylko od stopnia zaawansowania procesu metamorfizmu, ale także od czynników przypadkowych, głównie od ciśnienia panującego w danym złożu oraz od przepuszczalności skał otaczających złożę. Należy przypuszczać, że te czynniki wywierają istotny wpływ na zawartość niskocząsteczkowych, najbardziej lotnych węglowodorów, w ropie.

W. Kisielow i M. Rutkowska [18] proponują określać stopień przeobrażenia na podstawie stosunku zawartości węglowodorów n-parafinowych we frakcjach 180-300°C i 300-440°C. Propozycja

została oparta na przesłankach, wynikających z teorii przeobrażenia rop według Dobriańskiego. Wybór węglowodorów parafinowych, jako obiektu pomiarów, został podyktowany tym, iż jest to grupa węglowodorów, którą można w sposób najbardziej selektywny, w porównaniu z innymi węglowodorami, wydzielać i oznaczać ilościowo.

Powyższy krótki przegląd nie wyczerpuje obszernej bibliografii geochemii nafty, bowiem ujęto w nim tylko te publikacje ostatnich lat, które pozostają w ścisłym związku z zagadnieniami, stanowiącymi przedmiot niniejszego opracowania.

#### Część doświadczalna

#### 4. WSTĘPNA CHARAKTERYSTYKA ROP STANOWIĄCYCH PRZEDMIOT BADAŃ

Niniejsza praca została oparta na wynikach analiz 99 prób rop, pochodzących z 56 pól naftowych obszaru Karpat i Przedgórze. Klasyfikacja badanych rop (tablica 1) wg metody US Bureau of Mines [19] dowodzi ich znacznej różnorodności. Spośród

Tablica 1

Klasyfikacja polskich rop [20]  
według metody US Bureau of Mines

Klasa ropy	Sym- bol kla- sy	Ilość rop danej kla- sy	Nr pola w którym wy- stępują ropy danej klasy
Parafinowa	PP	14	6, 18-20, 23, 33, 51, 54
Parafinowo-mieszana	PI	4	31, 53
Mieszano-parafinowa	IP	7	15, 17, 22, 38, 39, 51, 51, 52
Mieszano-mieszana	II	53	1-5, 7-17, 21, 25, 28-31, 33, 34-37, 41-48, 50, 55, 56
Naftenowo-mieszana	NI	13	1, 5, 24, 26, 28, 34, 40, 49
Naftenowa	NN	8	1, 5, 7, 14, 27, 32

przewidywanych przez tę klasyfikację i występujących w przyrodzie, siedmiu klas, zbadane polskie ropy reprezentują sześć klas. Nie stwierdzono jedynie obecności rop należących do klasy IN, tj. mieszano-naftenowej.

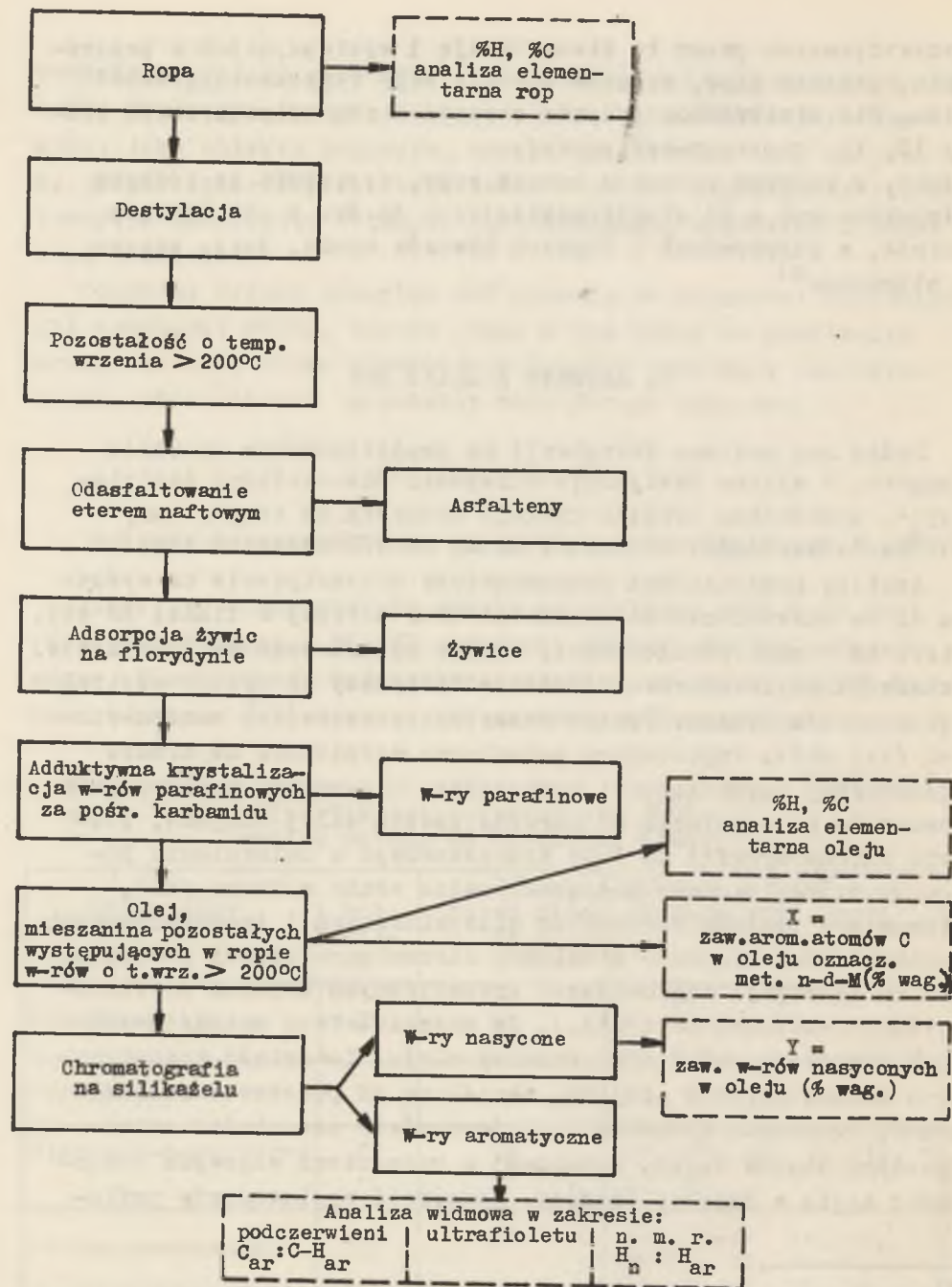
Złoża, z których pochodzą badane ropy, występują na różnych głębokościach - od stukilkudziesięciu do dwu i pół tysiąca metrów, w piaskowcach i łupkach utworów kredy, jury, eocenu i oligocenu<sup>x)</sup>

#### 5. SCHEMAT ANALIZY ROP

Próby rop poddano destylacji na zmodyfikowanym aparacie Badgera. W wyniku destylacji otrzymano pozostałości destylacyjne, pozbawione lekkich frakcji wrzących do temperatury 200°C. Pozostałości stanowiły od 41 do 87% wagowych rop.

Analizę pozostałości przedstawiono schematycznie na rysunku 1. Do odasfaltowania stosowano eter naftowy w ilości 20 obj. eteru na 1 obj. pozostałości. Żywice adsorbowano na florydynie. Składniki węglowodorowe usuwano z florydyny na drodze ekstrakcji eterem naftowym. Żywice desorbowano roztworem benzen-etanol (1:1 obj.). Węglowodory parafinowe wydzielano na drodze adduktywnej krystalizacji karbamidem. Mieszaninę węglowodorów pozostałą po usunięciu n-parafin (zwaną dalej olejem), poddano chromatografii na żelu krzemionkowym o uziarnieniu 50-200 mesh. Węglowodory nasycone (zwane także naftenowymi), stanowiące złożoną mieszaninę alicyklicznych i izoparafinowych węglowodorów, wmywano z kolumny chromatograficznej pentanem, zaś do desorpcji węglowodorów aromatycznych używano mieszaniny benzen-metanol (1:1 obj.). Za pośrednictwem metody n-d-M [21] oznaczono skład strukturalny oleju. Zawartość aromatycznych atomów węgla w olejach, określoną na podstawie analizy n-d-M, oznaczono symbolem X. X jest równe zawartości aromatycznych atomów węgla, wyrażonej w procentach wagowych zawartości węgla w badanej frakcji. Zawartość węglowodorów naften-

<sup>x)</sup> Dane geologiczne uzyskano w Karpackiej Stacji Terenowej Instytutu Geologicznego oraz w Instytucie Naftowym, w Krakowie.



Rys. 1. Schemat analizy rop

nowych, wyrażoną w procentach wagowych oleju, oznaczono symbolem Y. Oleje poddano ponadto analizie elementarnej i oznaczono zawartość węgla i wodoru. Węglowodory aromatyczne, wydzielone z olejów na drodze chromatografii kolumnowej, poddano analizie widmowej w zakresie podczerwieni, ultrafioletu i magnetycznego rezonansu jądrowego.

## 6. DEFINICJA I SPOSÓB OZNACZANIA STOPNIA PRZEOBRAŻENIA ROP NAFTOWYCH

Jak wynika z przytoczonych w rozdziale 3 informacji, dotychczasowe opracowanie zagadnienia określenia stopnia przeobrażenia rop, nie jest wyczerpujące i wymaga dalszego sprecozowania. Z tego względu podjęto próbę zdefiniowania tego pojęcia oraz określenia sposobu jego oznaczania, wynikającego zarówno z definicji jak i cech charakterystycznych chemicznego składu rop.

### 6.1. Definicja stopnia przeobrażenia rop

Stopień przeobrażenia ropy winien być wyrażony wartością takiej własności, która spełnia następujące warunki:

- własność dotyczy tej części ropy, która może być uznana za syngenetyczny składnik rop,
- własność jest monotonicznie rosnącą lub malejącą funkcją czasu.

Kryterium oceny, czy dana własność dotyczy rzeczywistego składnika rop, czy też takiego, który znalazł się w ropie w sposób przypadkowy, winien być fakt występowania składnika we wszystkich ropach.

Obeony stan wiadomości z zakresu geochemii naftowej nie pozwala na bezsporne ustalenie, która własność rop jest monotonicznie funkcją czasu. Jest jednak sprawą oczywistą, że takiej własności należy poszukiwać wśród tych własności, które względem siebie pozostają w prostej zależności. Jeśli bo-



wiem wartości własności A i wartości własności B są ściśle monotonicznymi funkcjami czasu, to zależność  $A=f(B)$  musi być również funkcją monotoniczną, rosnącą lub malejącą. Stwierdzenie tego typu zależności między wartościami pewnych własności rop, należy wobec tego traktować jako warunek konieczny, który musi być spełniony, jeśli jedną z tych własności chcemy traktować jako miarę stopnia przeobrażenia rop.

Spośród własności, spełniających dwa uprzednio opisane warunki należy wybrać taką własność, której zmiennosc można wytłumaczyć z punktu widzenia chemii procesu metamorfizmu rop w przyrodzie. Dopiero wówczas fakt przyjęcia wartości tej własności za miarę stopnia przeobrażenia rop można uważać za uzasadniony.

Na podstawie wartości stopnia przeobrażenia rop, można następnie podzielić pola naftowe na grupy, zawierające ropy o jednakowym stopniu przeobrażenia. Jeśli na terenie danego zagłębia naftowego wystąpią pewne prawidłowości w rozmieszczeniu pól naftowych, zawierających ropy o jednakowym stopniu przeobrażenia, to możliwym stanie się określenie położenia serii skał macierzystych ropy naftowej, na podstawie nowych, wyłączenie geochemicznych kryteriów, obok stosowanych dotąd kryteriów geologicznych.

Dotychczas stosowane geofizyczne metody poszukiwania złóż ropy umożliwiają odkrycie miejsc, w których zlokalizowane są tzw. "pułapki strukturalne", czyli przestrzenie, w których układ skał tworzy warunki dogodne dla akumulacji ropy. Należy się jednak spodziewać, iż prawdopodobieństwo wypełnienia "pułapki strukturalnej" ropą, będzie tym większe, im bliżej serii skał macierzystych będą one położone. Z tego względu, możliwość określenia położenia skał macierzystych może oddać cenne usługi, przy wyborze rejonów, w których wiercenia poszukiwawcze powinny być prowadzone w pierwszej kolejności.

Stopień przeobrażenia bituminów rozproszonych powinien być określany w sposób analogiczny jak dla rop. Pozwoli to na zastosowanie nowych kryteriów lokalizacji wierceń poszukiwawczych, nie tylko w sąsiedztwie już odkrytych złóż ropy, lecz

również na tych obszarach, w których dotąd stwierdzono jedynie obecność bituminów rozproszonych w skałach.

## 6.2. Niektóre charakterystyczne cechy składu chemicznego węglowodorowej części rop naftowych

Przedmiotem rozważań w tym rozdziale są wyniki analizy olejów, wydzielonych z rop w sposób przedstawiony na rysunku 1. Oleje te zawierają wszystkie, występujące w danej ropie, węglowodory o temperaturze wrzenia wyższej od  $200^{\circ}\text{C}$ , prócz węglowodorów parafinowych. Oleje stanowią od 30% do 65% wagowych poszczególnych rop.

Węglowodory wrzące w temperaturach do  $200^{\circ}\text{C}$  zostały pominięte głównie z uwagi na to, iż były one obiektem licznych prac analitycznych i ich skład został dostatecznie dobrze poznany.

Węglowodory n-parafinowe o temperaturze wrzenia wyższej od  $200^{\circ}\text{C}$  usunięto z olejów z uwagi na fakt, iż występują one tylko w niektórych ropach, w związku z czym nie spełniają warunku, na podstawie którego mogłyby być uznane za syngenetyczny składnik rop.

Wyniki analizy olejów podano w tablicy 2.

Stwierdzono, że zawartość węglowodorów nasyconych w olejach (Y) pozostaje w ścisłej zależności od zawartości aromatycznych atomów węgla (X) w olejach. Wyniki oznaczenia wartości X i Y przedstawiono na rysunku 2. Suma X i Y dla oddzielnych rop naftowych zmienia się od 72 do 97. Zależność wartości Y od X przedstawiono równaniem linii prostej, obliczonym metodą najmniejszych kwadratów:

$$Y = -2,25X + 105 \quad (2)$$

Równanie charakteryzuje się wysokim współczynnikiem korelacji [22], równym 0,885.

Tablica 2

Wyniki analizy olejów i węglowodorów aromatycznych wydzielonych z 99 rop obazaru Karpat i Przedgórz

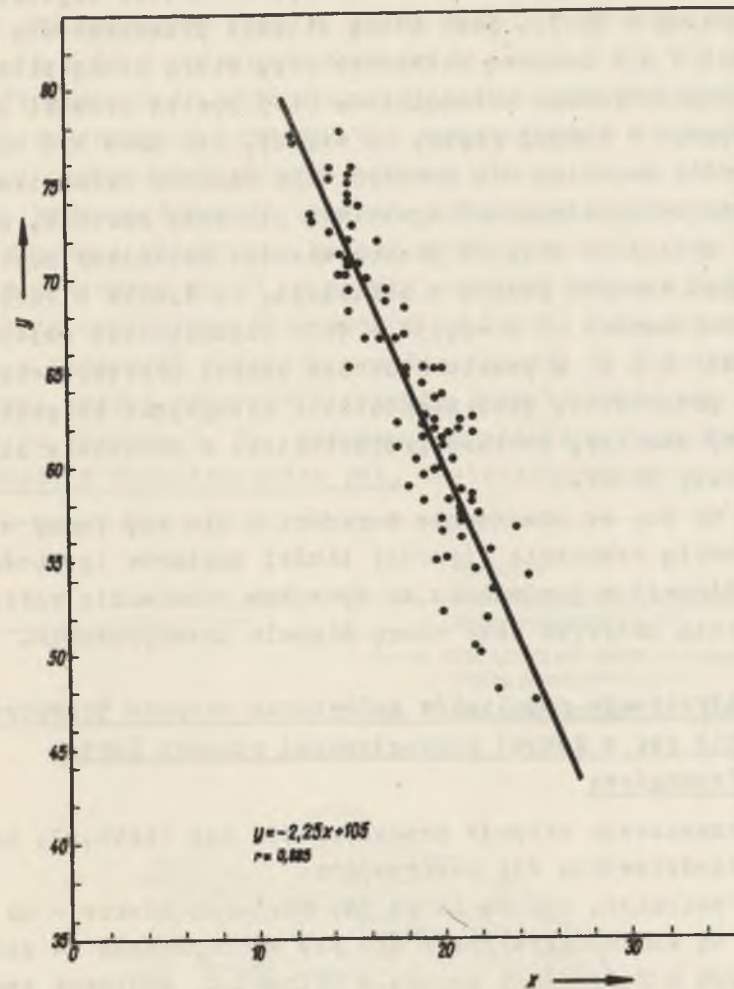
Numer		Analiza olejów				Analiza widmowa węglowodorów aromatycznych		
ropy	pola naftowego	Y zawartość węglowodorów naftenowych w oleju	X zawartość aromatycznych stonów węgla w oleju	%C zawartość węgla w oleju	%H zawartość wodoru w oleju	W zakresie podczerwieni $S_{C=C}/S_{C-H}$	W zakresie magnetycznego rezonansu jądrowego	
							$H_D/H_{ar}$	$C_D/C-H_{ar}$
1a	1b	2	3	4	5	6	7	8
12	5	47,6	25,0	87,40	11,98	0,76	7,1	3,5
64	32	48,0	23,0	87,40	11,99	0,76	7,6	3,8
65	32	50,2	22,0	87,40	12,20	0,76	7,6	3,8
82	44	50,4	21,7	87,55	12,32	0,72	7,3	3,6
16	7	52,0	22,3	86,8	12,24	0,71	7,4	3,7
23	11	52,4	20,0	-	-	0,75	7,3	3,6
25	12	53,0	23,0	86,85	12,24	0,65	7,3	3,6
53	27	53,9	22,8	87,12	12,25	0,68	7,2	3,6
17	7	54,2	24,5	-	-	0,74	-	-
24	11	54,6	21,7	86,82	12,44	0,82	7,0	3,5
70	35	55,0	19,5	-	-	0,80	-	-
75	40	55,1	20,2	86,67	12,56	0,79	6,9	3,5
3	1	55,5	22,5	86,78	12,19	0,79	6,9	3,5
71	36	56,2	21,0	86,62	12,44	0,77	7,8	3,9
72	37	56,2	21,8	86,55	12,68	0,70	7,7	3,8
89	49	56,6	20,0	87,34	12,47	0,75	7,5	3,7
27	14	56,7	24,0	87,52	12,29	0,77	7,5	3,7
15	7	57,1	21,0	-	-	0,82	7,3	3,6
98	55	57,2	20,0	86,73	12,44	0,75	7,3	3,6
60	30	57,3	21,0	-	-	0,74	-	-
19	9	57,4	22,0	86,84	12,49	0,76	7,3	3,6
26	13	57,5	21,0	86,49	12,49	0,81	-	-
56	28	58,2	20,3	87,20	12,40	0,69	7,0	3,5
57	28	58,2	21,5	86,67	12,30	0,69	7,0	3,5
22	11	58,2	18,0	-	-	0,71	-	-
48	24	58,0	21,0	87,05	12,30	0,74	6,9	3,5
81	44	58,2	21,5	-	-	0,80	7,4	3,7
21	10	58,3	21,5	-	-	0,79	7,6	3,8
49	24	58,8	21,0	-	-	0,78	-	-
88	48	59,0	18,2	-	-	0,76	7,6	3,8
44	21	59,1	19,5	86,40	12,80	0,73	8,4	4,2
45	21	59,6	19,0	-	-	0,73	-	-

cd. tablicy 2

1a	1b	2	3	4	5	6	7	8
79	43	59,8	19,5	86,90	12,55	0,75	-	-
61	30	59,9	20,0	86,87	12,62	0,72	8,7	4,3
80	44	60,1	20,0	86,56	12,43	0,77	8,4	4,2
55	28	60,3	18,5	-	-	0,75	-	-
68	34	60,4	20,5	86,37	12,73	0,72	-	-
8	3	61,0	17,5	-	-	0,74	8,0	4,0
54	28	61,1	20,0	-	-	0,70	8,0	4,0
9	4	61,3	20,0	87,03	12,53	0,78	-	-
6	3	61,5	20,5	86,24	12,62	0,73	-	-
11	5	61,7	21,5	-	-	0,76	-	-
32	16	61,9	19,5	86,43	12,68	0,74	6,9	3,5
83	45	62,2	17,5	86,72	12,92	0,75	7,0	3,5
86	48	62,2	19,0	83,39	12,63	0,77	7,8	3,9
7	3	62,3	19,5	86,70	13,07	0,77	-	-
20	10	62,3	21,0	85,55	12,57	0,72	-	-
1	1	62,5	19,0	85,54	12,63	0,72	6,8	3,4
52	26	62,5	22,0	-	-	0,70	-	-
69	34	62,6	21,5	-	-	0,73	-	-
30	35	63,1	15,0	86,19	13,60	0,75	-	-
51	25	63,5	19,5	-	-	0,71	6,4	3,2
2	1	63,6	19,5	86,55	12,71	0,76	-	-
18	8	63,8	20,0	87,26	12,60	0,76	-	-
13	5	64,3	19,0	-	-	0,70	-	-
10	4	64,8	18,0	87,04	12,85	0,76	5,6	2,8
50	25	65,0	18,0	86,35	12,74	0,78	6,6	3,3
87	48	65,2	19,0	85,73	12,66	0,78	-	-
58	28	65,1	19,5	-	-	0,72	-	-
78	42	65,1	20,0	87,10	12,67	0,68	-	-
84	46	65,1	15,5	86,55	12,96	0,74	6,8	3,4
34	17	66,7	16,0	-	-	0,70	-	-
67	33	66,7	16,8	86,70	12,74	0,73	6,8	3,4
28	14	66,7	17,5	-	-	0,73	-	-
77	41	67,0	18,0	86,48	12,86	0,70	-	-
46	22	68,0	15,0	86,53	13,16	0,75	-	-



1a	1b	2	3	4	5	6	7	8
76	41	68,3	18,0	-	-	0,74	-	-
5	2	68,3	17,5	86,45	12,89	0,74	7,7	3,8
42	20	68,5	16,0	86,28	12,95	0,76	7,8	3,9
85	47	68,8	17,0	86,80	12,67	0,74	-	-
4	2	69,3	17,0	86,88	12,93	0,75	-	-
74	39	69,3	15,0	86,51	13,18	0,76	-	-
66	33	69,9	16,0	-	-	0,70	8,0	4,0
35	18	70,1	14,5	-	-	0,68	-	-
91	51	70,1	14,7	86,51	13,07	0,78	-	-
93	52	70,2	16,0	86,60	12,93	0,82	-	-
63	31	70,6	15,0	86,36	13,02	0,79	-	-
47	23	70,8	15,5	86,44	13,41	0,72	9,1	4,5
31	15	71,0	15,0	85,86	12,91	0,69	-	-
38	18	71,1	16,5	-	-	0,69	7,7	3,8
99	56	71,3	15,0	85,95	13,06	0,70	-	-
43	20	71,6	15,0	-	-	0,70	-	-
39	18	71,9	15,0	-	-	0,70	-	-
59	29	72,0	16,5	86,56	13,04	0,74	7,1	3,5
37	18	72,3	14,0	86,68	13,01	0,71	7,3	3,6
92	51	72,8	15,2	-	-	0,80	-	-
36	18	73,0	13,0	-	-	0,78	-	-
29	15	73,2	13,0	-	-	0,75	-	-
30	15	73,8	15,5	-	-	0,70	-	-
73	38	73,9	15,0	86,43	13,05	0,73	6,4	3,2
62	31	74,3	15,0	-	-	0,70	-	-
96	54	74,9	15,0	-	-	0,68	6,7	3,3
97	54	75,2	14,0	85,50	13,18	0,71	6,7	3,3
95	53	75,3	15,0	85,95	13,16	0,82	6,5	3,2
14	6	75,7	14,0	86,34	13,20	0,75	6,4	3,2
94	53	75,8	15,2	-	-	0,75	7,0	3,5
40	19	77,1	12,0	86,20	13,10	0,78	6,4	3,2
41	19	77,4	12,0	86,10	13,22	0,78	6,8	3,4
33	17	77,7	14,5	86,10	13,10	0,82	6,4	3,2



Rys. 2. Zależność między zawartością w-rów nasyconych (y) i aromatycznych atomów węgla (x) w olejach wydzielonych z 99 rop naftowych

### 6.3. Sposób oznaczenia stopnia przeobrażenia rop naftowych

Proponuje się przyjąć wartość Y, tj. zawartość węglowodorów naftenowych w oleju, jako miarę stopnia przeobrażenia rop.

Własności Y i X dotyczą składnika rop, który niewątpliwie jest ich syngenetycznym składnikiem. Olej bowiem stanowi układ, który występuje w każdej ropie, co więcej, nie może być mowy o ropie, jeśli kopalina nie zawiera tego właśnie składnika grupowego. Obie zatem własności spełniają pierwszy warunek, sformułowany w definicji stopnia przeobrażenia. Spełniony został również drugi warunek podany w definicji, co wynika z faktu istnienia zależności  $Y = -2,25X + 105$ . Uzasadnienie zmienności wartości X i Y z punktu widzenia chemii procesu metamorfozy rop w przyrodzie, jako zagadnienie wymagające odrębnej i szeregowej analizy, zostało przedstawione w rozdziale siódmym niniejszej pracy.

Z uwagi na to, że oznaczenie wartości X dla rop łączy się z koniecznością wykonania większej ilości pomiarów (gęstość, ciężar drobinowy) w porównaniu ze sposobem oznaczenia wartości Y, tę ostatnią przyjęto jako miarę stopnia przeobrażenia.

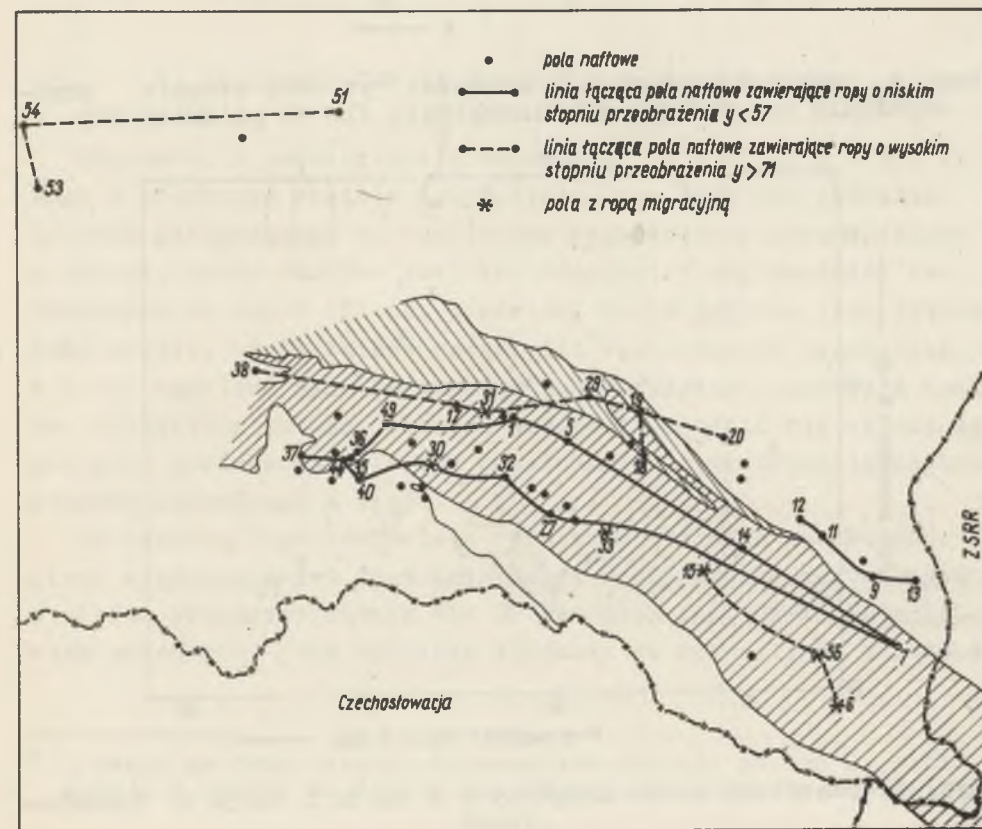
### 6.4. Konfrontacja rezultatów oznaczenia stopnia przeobrażenia rop z danymi geologicznymi obszaru Karpat i Przedgórze

Wyniki oznaczenia stopnia przeobrażenia rop (tabl. 2, kolumną 2) przedstawiają się następująco: wartości Y zmieniają się od 48 do 78. Wartości niskie - od 48 do 57,4 są charakterystyczne dla rop wydobywanych ze złóż, występujących w formacjach eocenu i oligocenu, ponieważ spośród 22 rop wykazujących wartości Y w tym zakresie, 21 rop to jest 95% pochodzi ze złóż eocenu i oligocenu (I, II, IV piaskowiec ciężkowicki, złoża krośnieńskie, piaskowiec kliwski, piaskowiec magdaleński).

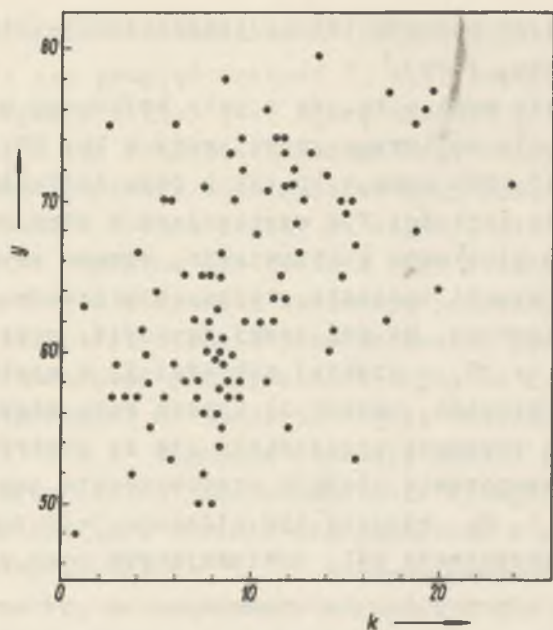
Wysokie wartości Y - od 71 do 78 są charakterystyczne dla rop występujących w utworach mezozoiku, ponieważ spośród 20 rop, wykazujących wartości Y w tym zakresie, 15 rop to jest

75% pochodzi z tych utworów (złoża czarnorzeckie, inoceramowe, górna i dolna kreda, jura).

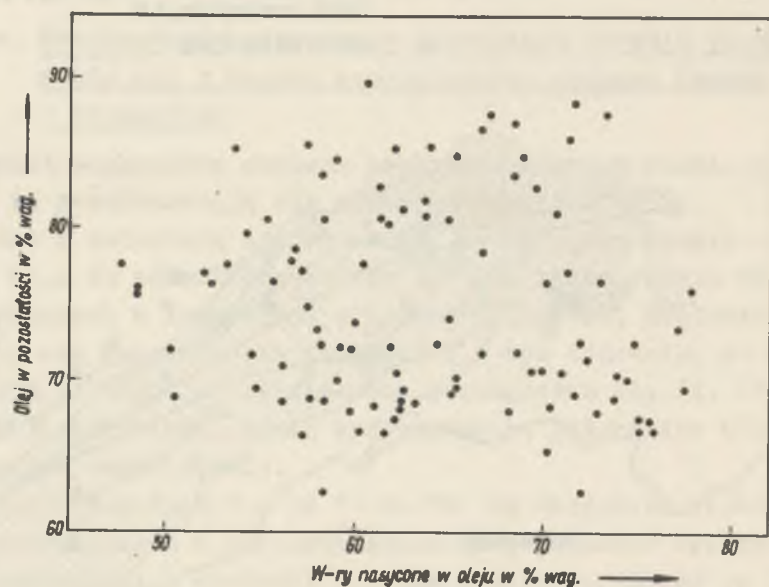
Na tej podstawie ropy o lp. 14 z pola naftowego nr 6, ropy o lp. 62 i 63 z pola naftowego nr 31, ropy o lp. 29 i 30 z pola naftowego nr 15 oraz ropę o lp. 99 z pola naftowego nr 56 wykazujące wysokie wartości Y a występujące w złożach krośnieńskich i pierwszym piaskowcu ciężkowickim, uznano za ropy migracyjne, które z formacji znacznie starszych przywędrowały do złóż eocenu i oligocenu. Na tej samej zasadzie, ropę o lp. 60 z pola naftowego nr 30, o niskiej wartości Y, a występującej w złożach czarnorzeckich, uznano za typową ropę migracyjną, która z młodszych formacji przedostała się do utworów mezozoicznych. Wyniki oznaczenia stopnia przeobrażenia rop przedstawiono na rysunku 3. Na rysunku tym widoczna jest pewna prawidłowość w rozmieszczeniu pól, zawierających ropy o niskim i



Rys. 3. Schemat rozmieszczenia pól naftowych



Rys. 4. Rezultaty oznaczenia wartości "y" oraz stopnia przeobrażenia rop "k" (wg Dobriańskiego) dla 99 polskich rop



Rys. 5. Zawartość w-rów nasyconych w oleju i oleju w pozostałości

wysokim stopniu przeobrażenia. Złoża rop o niskim stopniu przeobrażenia występują wzdłuż linii równoległych do osi centralnego synklinorium karpackiego, natomiast ropy o wysokim stopniu przeobrażenia – wzdłuż linii równoległej do północnego obrzeża synklinorium.

Powyższe dane stanowią przedmiot odrębnego opracowania [23], w którym uwzględniono bardziej wyczerpująco dane geologiczne. W pracy tej wysunięto m.in. koncepcję, iż seria skał macierzystych rop karpackich o niskim stopniu przeobrażenia zlokalizowana jest równoległe do osi centralnego synklinorium.

Na rysunku 4 przedstawiono wyniki oznaczenia stopnia przeobrażenia Y oraz stopnia przeobrażenia K według<sup>x)</sup> Dobriańskiego (równanie 1), dla 99 polskich rop. Stwierdzono brak korelacji między wymienionymi wartościami.

#### 7. INTERPRETACJA ZALEŻNOSCI $Y = -2,25 X + 105$

Zagadnienie interpretacji zależności  $Y = -2,25 X + 105$  wymaga w pierwszym rzędzie wyjaśnienia, czy jest ona wynikiem procesu polegającego na "odpływie" węglowodorów aromatycznych z układu, który stanowi olej lub "dopływem" węglowodorów naftenowych do tegoż układu. Odpowiedź na to pytanie jest stosunkowo prosta. Gdyby zmiana zawartości węglowodorów nasyconych w oleju wywołana była "odpływem" lub "dopływem" jednego z tych dwu składników układu, wówczas musiałaby ujawnić się zależność pomiędzy zawartością oleju w pozostałości a zawartością węglowodorów nasyconych w oleju.

Na rysunku 5 przedstawiono rezultaty oznaczeń zawartości oleju w pozostałości oraz zawartości węglowodorów naftenowych w oleju, przeprowadzonych dla 99 badanych rop. Brak jakiegokolwiek zależności jest wyraźnie widoczny co dowodzi, że zależność

<sup>x)</sup> Z uwagi na brak danych, dotyczących frakcji do 150°C, obliczenia K oparto na danych dla frakcji wrzących do 200°C.

$Y = -2,25 X + 105$  nie może być rezultatem "odpływu" lub "dopływu" jednego ze składników oleju, lecz jest wynikiem przemian zachodzących wewnątrz układu "olej" a więc przemian zachodzących między węglowodorami nasyconymi i aromatycznymi.

### 7.1. Wzajemne przemiany węglowodorów aromatycznych i nasyconych

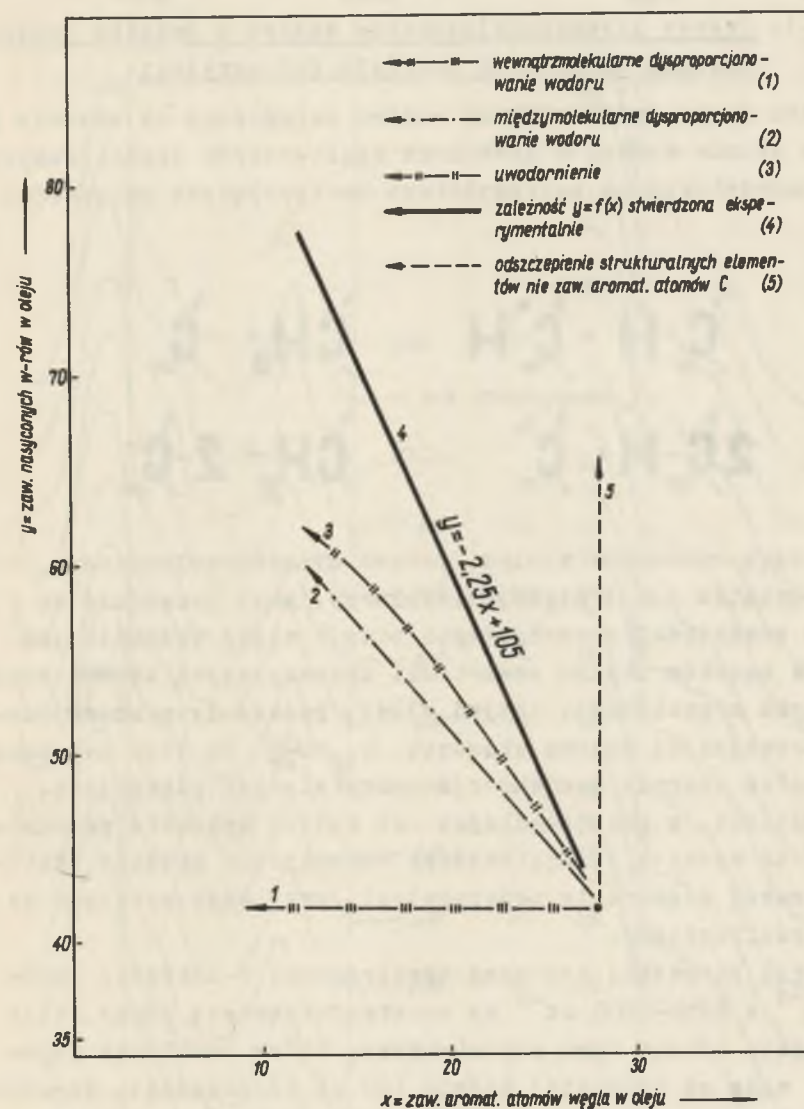
Wzajemne przemiany węglowodorów aromatycznych i nasyconych mogą być spowodowane przez procesy:

- a) uwodornienia,
- b) międzymolekularnego dysproporcjonowania wodoru,
- c) wewnątrz-molekularnego dysproporcjonowania wodoru oraz
- d) odszczepienia nasyconych elementów strukturalnych od węglowodorów aromatycznych, zawierających takie elementy.

Obraz graficzny zależności  $Y = f(X)$ , powodowanych przez wyżej wymienione procesy, przedstawiono na rysunku 6 obok prostej 4, obrazującej zależność znalezioną doświadczalnie. Zależność  $Y = f(X)$  dla procesu wewnątrz-molekularnego dysproporcjonowania wodoru, zachodzącego w drobinach węglowodorów aromatycznych<sup>x)</sup>, reprezentowana jest przez prostą 1, a dla procesu międzymolekularnego przez prostą 2. Krzywa 3 reprezentuje proces uwodornienia a prosta 5 przedstawia proces odszczepiania nasyconych, tj. nie zawierających aromatycznych atomów węgla, elementów strukturalnych od tych węglowodorów aromatycznych, które posiadają takie elementy.

Ocenę udziału wymienionych procesów w formowaniu znalezionej doświadczalnie zależności przeprowadzono na podstawie wyników analizy widmowej węglowodorów aromatycznych, wydzielonych z olejów poszczególnych rop oraz na podstawie wyników oznaczenia zawartości wodoru w olejach.

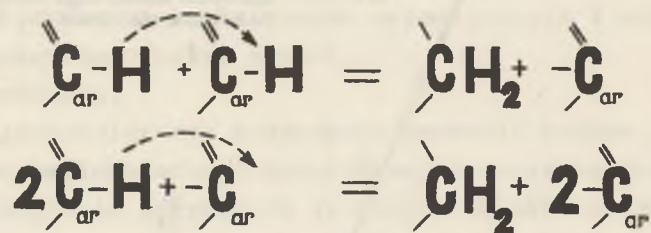
<sup>x)</sup> Procesy dysproporcjonowania wodoru, zachodzące w drobinach węglowodorów nasyconych, wyeliminowano z rozważań na podstawie charakteru zmienności własności tych węglowodorów względem zmian wartości  $Y$ .



Rys. 6. Wzajemne przemiany w-rów aromatycznych i nasyconych przedstawione w układzie x,y

7.2.1. Proces dysproporcjonowania wodoru w świetle danych analizy widmowej w zakresie podczerwieni

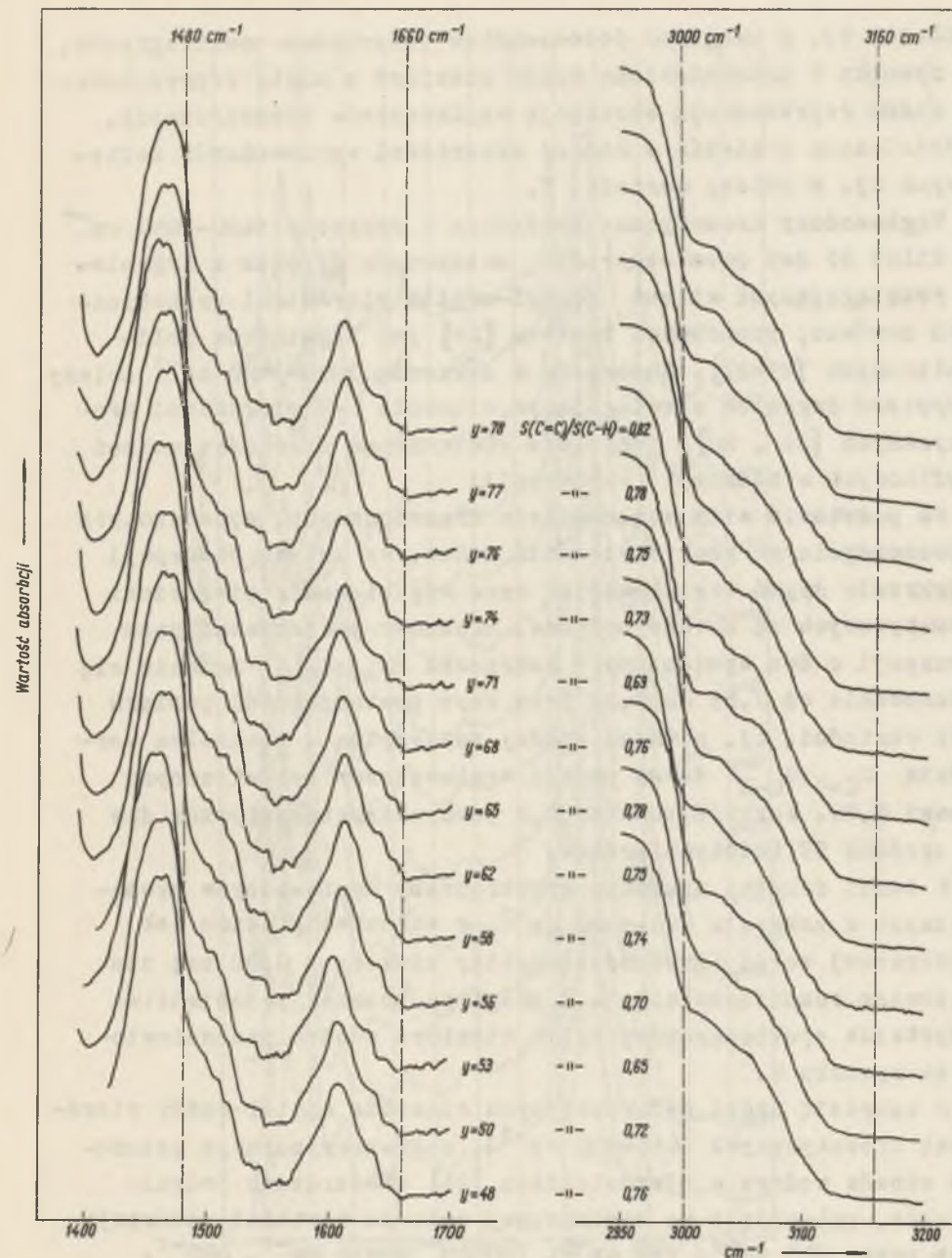
Proces dysproporcjonowania wodoru polegający na zmianie położenia atomów wodoru w drobinach węglowodorów aromatycznych, można przedstawić za pośrednictwem następujących schematów:



Jak z owych schematów wynika, proces dysproporcjonowania, zarówno wewnątrz jak i międzymolekularny, musi prowadzić do wzrostu zawartości aromatycznych atomów węgla pozbawionych protonów kosztem ubytku zawartości aromatycznych atomów węgla, związanych z protonami. Innymi słowy, proces dysproporcjonowania prowadzi do zmiany stosunku  $\text{C}_{\text{ar}}:\text{C}_{\text{ar}}-\text{H}$  co jest związane ze wzrostem stopnia kondensacji aromatycznych pierścieni.

Wydzielone, z poszczególnych rop według schematu przedstawionego na rysunku 1, węglowodory aromatyczne poddano analizie widmowej w zakresie podczerwieni, przy czym wykonano dwie serie spektrogramów.

W serii pierwszej wykonano spektrogramy w zakresie  $1400-1700\text{ cm}^{-1}$  i  $2950-3200\text{ cm}^{-1}$  na spektrofotometrze firmy Zeiss przy użyciu nowego typu rejestratora, który umożliwia rejestrację widm na szerokiej taśmie (20 cm szerokości), dogodnej dla planimetrowania. Widma wykonano bez stosowania jakiegokolwiek rozpuszczalnika; grubość szczeliny kjuwety wynosiła 0,02 mm. Pasma absorpcji w zakresie  $1480-1660\text{ cm}^{-1}$  oraz w zakresie  $3000-3160\text{ cm}^{-1}$  splanimetrowano a następnie obliczono stosunek powierzchni pasm pierwszego zakresu do powierzchni pasm zakresu drugiego. Wartości owego stosunku dla węglowodorów aromatycznych poszczególnych rop podano w tabeli 2



Rys. 7. Widma podczerwieni w zakresie drgań wiązania C=C i C-H pierścieni aromatycznych w-rów aromatycznych wydzielonych z różnych rop

(kolumna 6). Z uwagi na podobieństwo wszystkich spektrogramów, na rysunku 7 przedstawiono tylko niektóre z nich; reprodukowane widma reprezentują absorpcję węglowodorów aromatycznych, wydzielonych z olejów o różnej zawartości węglowodorów niefenowych tj. o różnej wartości Y.

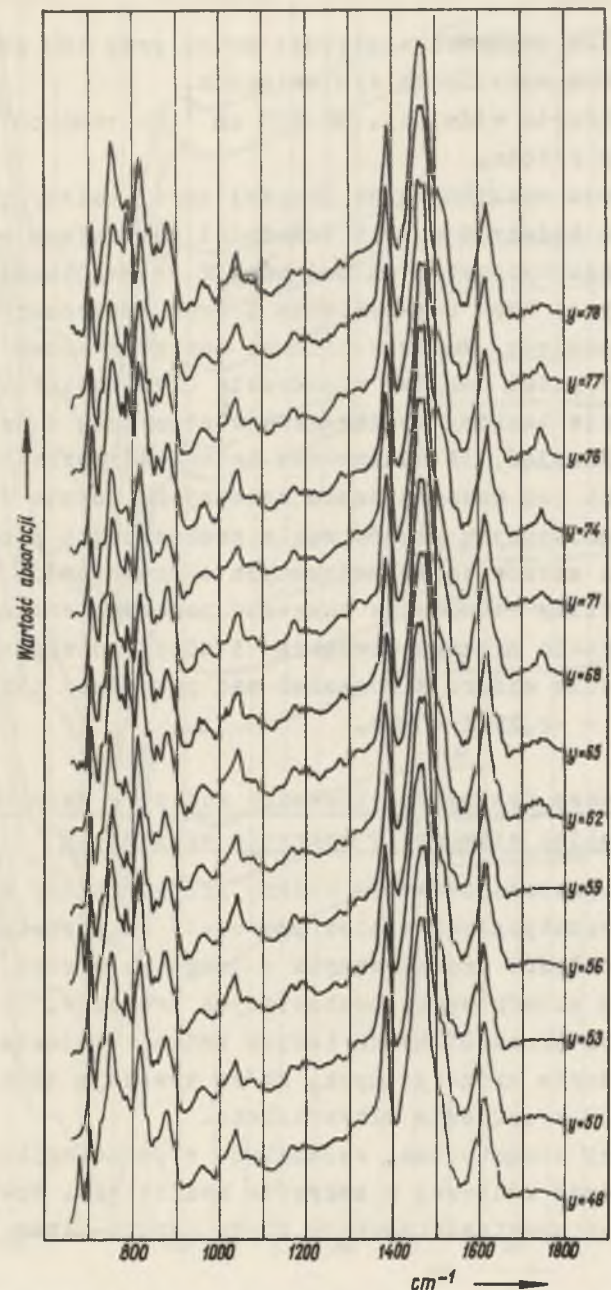
Węglowodory aromatyczne posiadają w zakresie  $1480-1650\text{ cm}^{-1}$  od kilku do dwu pasm absorpcji, związanych głównie z drganiami rozciągającymi wiązań węgiel-węgiel pierścieni aromatycznych zarówno, pochodnych benzenu [24] jak i związków policyklicznych [25-27]. Absorpcję w zakresie  $3000-3100\text{ cm}^{-1}$  należy przypisać drganiom rozciągającym wiązania C-H pierścieni aromatycznych [24, 28], jeśli nie stwierdzono obecności wiązań olefinowych w badanej<sup>x)</sup> substancji.

Na podstawie widm węglowodorów aromatycznych, wydzielonych z poszczególnych rop, stwierdzić można, że krzywe absorpcji w zakresie drgań węgiel-węgiel oraz węgiel-wodór pierścieni aromatycznych są bardzo podobne. Stosunek powierzchni pasm absorpcji w dwu wymienionych zakresach  $S_{C=C}:S_{C-H}$  zmienia się nieznacznie od 0,65 do 0,82 przy czym powtarzalność pomiaru tych wartości, tj. różnica między maksymalną a minimalną wartością  $S_{C=C}:S_{C-H}$  danej próbki węglowodorów aromatycznych wynosi 0,06. Wartość modalna 0,7 jest charakterystyczna dla 61 spośród 99 badanych próbek.

W serii drugiej wykonano spektrogramy węglowodorów aromatycznych w zakresie  $660-1800\text{ cm}^{-1}$ , w warunkach takich jak w pierwszej serii (grubość szczeliny kiuwety = 0,02 mm; nie stosowano rozpuszczalnika). Z uwagi na znaczne podobieństwo wszystkich spektrogramów, tylko niektóre z nich przedstawiono na rysunku 8.

W zakresie drgań deformacyjnych wiązania węgiel-wodór pierścieni aromatycznych ( $660-900\text{ cm}^{-1}$ ), charakteryzującym położenie atomów wodoru w pierścieniach [24] stwierdzono jedynie różnice, polegające na nieznacznej zmianie wartości absorpcji pasm przy  $705\text{ cm}^{-1}$ ,  $750\text{ cm}^{-1}$ ,  $790\text{ cm}^{-1}$ ,  $818\text{ cm}^{-1}$ ,  $880\text{ cm}^{-1}$ .

<sup>x)</sup> Nie stwierdzono obecności związków olefinowych w badanych próbkach.



Rys. 8. Widma w zakresie podczerwieni w-rów aromatycznych wydzielonych z różnych rop



Ponadto w kilku próbkach występuje pasmo przy  $680\text{ cm}^{-1}$ , naj-  
słabsze spośród wszystkich wymienionych.

W dalszym zakresie widm, tj. od  $900\text{ cm}^{-1}$  do  $1480\text{ cm}^{-1}$  nie  
zaobserwowano różnic.

Na podstawie spektrogramów drugiej serii należy przyjąć, że  
we wszystkich badanych ropach składniki dominujące wśród wę-  
glowodorów aromatycznych, są podobne. W szczególności, podo-  
bieństwo dotyczy typu podstawienia i typu kondensacji pierś-  
cieni aromatycznych. Wniosek ostateczny został również potwier-  
dzony przez wyniki analizy w zakresie ultrafioletu.

Na podstawie analizy spektrogramów pierwszej i drugiej se-  
rii, należy przyjąć, iż nieznaczna zmienność wartości  $S_{C=C}:S_{C-H}$   
wśród badanych rop dowodzi braku istotnych różnic wartości  
stosunku aromatycznych atomów węgla pozbawionych protonów do  
aromatycznych atomów węgla związanych z protonami.

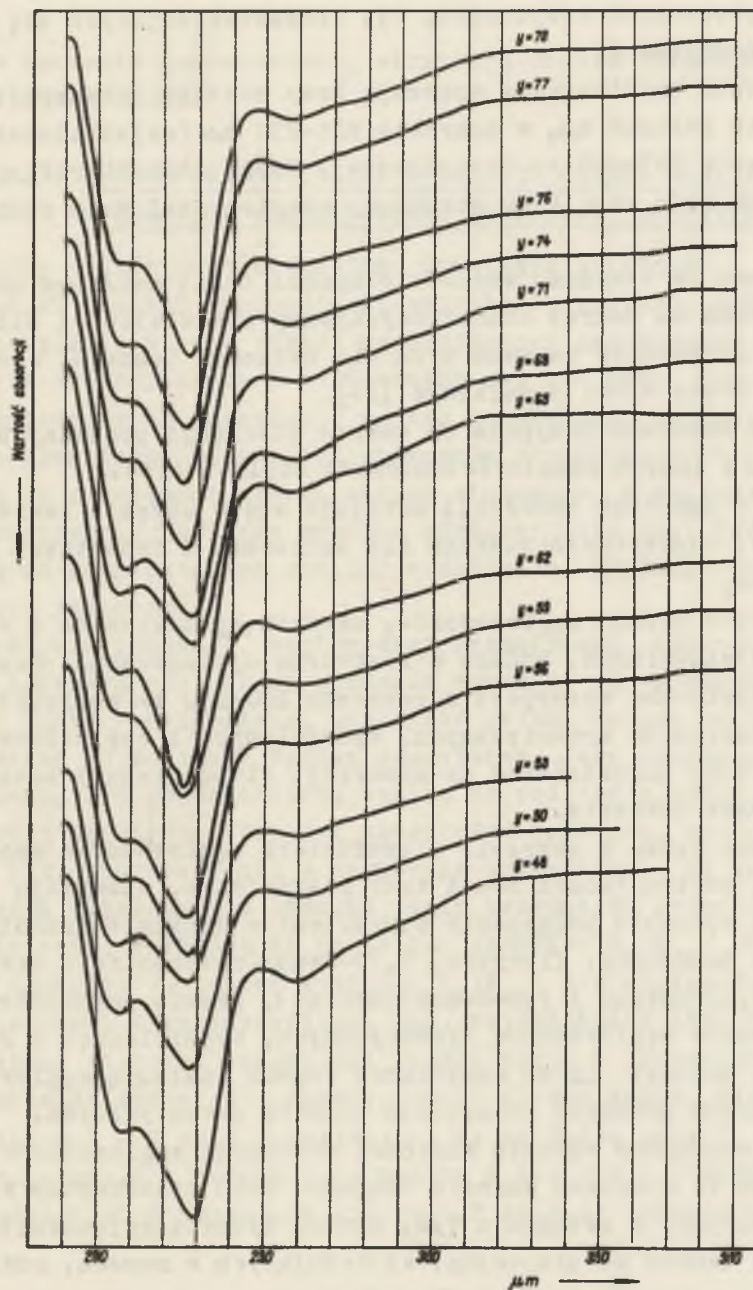
Wyniki analizy widmowej w zakresie podczerwieni zmuszają  
do wyeliminowania procesu wewnątrz- i międzymolekularnego dys-  
proporcjonowania wodoru z rozważań nad przyczyną istnienia  
zależności  $Y = -2,25 X + 105$ .

#### 7.2.2. Proces dysproporcjonowania wodoru w świetle danych analizy widmowej w zakresie nadfioletu

Proces dysproporcjonowania wodoru przebiegający wśród wę-  
glowodorów aromatycznych winien prowadzić do wzrostu stopnia  
kondensacji układów aromatycznych z uwagi na wzrost zawartości  
aromatycznych atomów węgla pozbawionych protonów. Innymi sło-  
wy, proces ten prowadziłby do takich zmian w budowie cząste-  
czek węglowodorów aromatycznych, które wywołują istotne różni-  
ce w absorpcji w zakresie ultrafioletu.

Węglowodory aromatyczne, wydzielone z poszczególnych rop,  
poddano analizie widmowej w zakresie nadfioletu. Spektrogra-  
my wykonano na spektrofotometrze firmy Perkin-Elmer (Model  
137 UV).

Z uwagi na znaczne podobieństwo wszystkich widm, na rysun-  
ku 9 przedstawiono tylko niektóre z nich. Są to spektrogramy  
węglowodorów aromatycznych wydzielonych z rop o różnej zawar-



Rys. 9. Widma w zakresie nadfioletu węglowodorów aromatycznych wydzielonych z różnych rop

tości węglowodorów nasyconych, tj. charakteryzujących się różnymi wartościami Y.

Wszystkie spektrogramy wykazują trzy maksima absorpcji: w zakresie 205–207 m $\mu$ , w zakresie 225–230 m $\mu$  (najsilniejsze), i w zakresie 257–260 m $\mu$  (najsłabsze). Cechą charakterystyczną wszystkich widm jest brak struktury oscylacyjnej pasm absorpcji.

Pierwsze (w kierunku wzrostu długości fali) maksimum absorpcji przypada na zakres charakterystyczny dla alkilo- i alicyklicznych pochodnych benzenu oraz dla związków benzenu, wykazujących słaby efekt sprzężenia [29].

Drugie maksimum przypada na zakres absorpcji pochodnych naftalenu i innych dwupierścieniowych węglowodorów.

Trzecie maksimum absorpcji znajduje się w obrębie zakresu absorpcji, charakterystycznego dla antracenu i fenantrenu oraz acenaftenu.

Wszystkie próbki węglowodorów, zarówno wydzielonych z rop jak i indywidualnych, badano w roztworze cykloheksanu. Cechą charakterystyczną absorpcji w zakresie 200–230 m $\mu$  wszystkich widm węglowodorów aromatycznych, wydzielonych z rop naftowych jest jej duże podobieństwo do absorpcji fluorantenu i acenaftenu w tymże zakresie.

Ponieważ widma w zakresie ultrafioletu węglowodorów aromatycznych, zawierających dwa i trzy pierścienie, ujawniają różnice w sposobie połączenia pierścieni w drobinie (różnice w widmach dwufenylu, fluorenu, 9,10-dwuhydrofenantrenu oraz w widmach fluorantenu i 2,3-benzofluorenu), przeto podobieństwo spektrogramów węglowodorów aromatycznych, wydzielonych z różnych rop, dowodzi, iż we wszystkich ropach dominują węglowodory o bardzo podobnej strukturze układów aromatycznych.

Nie stwierdzono wzrostu wartości absorpcji węglowodorów aromatycznych (w kierunku wzrostu długości fal) ze wzrostem wartości Y olejów. W związku z tym, proces dysproporcjonowania nie można uważać za przyczynę, występujących w ropach, różnic w zawartości węglowodorów naftenowych.

Wyniki analizy widmowej w zakresie nadfioletu, podobnie

jak w zakresie podczerwieni, eliminują proces dysproporcjonowania z rozważań.

### 7.2.3. Proces odszczepiania w świetle danych analizy w zakresie magnetycznego rezonansu jądrowego

Próby wyjaśnienia mechanizmu powstania zależności  $Y = -2,25 X + 105$  wymagają odpowiedzi na pytanie, czy proces odszczepiania bierze udział we wzajemnych przemianach węglowodorów aromatycznych i naftenowych czy też nie. Proces odszczepiania może przebiegać według mechanizmu, wiodącego do zmian zawartości nasyconych elementów strukturalnych w stosunku do zawartości aromatycznych elementów, w węglowodorach aromatycznych. Ta forma procesu odszczepiania może być ujawniona za pośrednictwem analizy w zakresie magnetycznego rezonansu jądrowego.

Analizie poddano<sup>x)</sup> węglowodory aromatyczne, wyodrębnione z 55 badanych rop; część pomiarów wykonano na spektrometrze 60 Mc firmy Perkin-Elmer, pozostałe próbki badano na spektrometrze 60 Mc firmy Varian Associates. Jako rozpuszczalnik stosowany był czterochlorek węgla. Na podstawie krzywych integracji obliczono stosunek zawartości protonów, występujących przy atomach węgla o nasyconym charakterze, do zawartości protonów związanych z atomami węgla tworzącymi aromatyczne pierścienie. Wartości te oznaczono symbolem  $H_n:H_{ar}$ . W tabelicy 2 (kolumna 7) podano wartości  $H_n:H_{ar}$  dla węglowodorów wydzielonych z poszczególnych rop. Na podstawie tych danych obliczono stosunek zawartości atomów węgla o nasyconym charakterze do zawartości aromatycznych atomów węgla, związanych z protonami  $-C_n:C_{ar}^H$ , przyjmując, że na jeden atom  $C_n$  przypada dwa atomy  $H_n$ . Wartości te podano w tabelicy 2 (kolumna 8). Wartości  $C_n:C_{ar}^H$  zmieniają się od 3,2 do 4,2; jedynie trzy

<sup>x)</sup> Pomiarów wykonywano w School of Chemical Sciences w Norwich (Anglia) oraz w Instytucie Chemii Organicznej PAN w Warszawie.

próbki spośród 55 zbadanych charakteryzowane są przez wartości, wybiegające poza ten zakres.

Miarą stosunku zawartości nasyconych elementów strukturalnych do aromatycznych jest wartość ilorazu  $C_n:(C-H_{ar} + C_{ar})$ . Z uwagi na brak zmienności wartości  $S_{C=C}:S_{C-H}$  można przyjąć, iż wartość  $C_{ar}:C-H_{ar} = \text{const}$  dla węglowodorów aromatycznych wszystkich rop. Na tej podstawie można stwierdzić, że

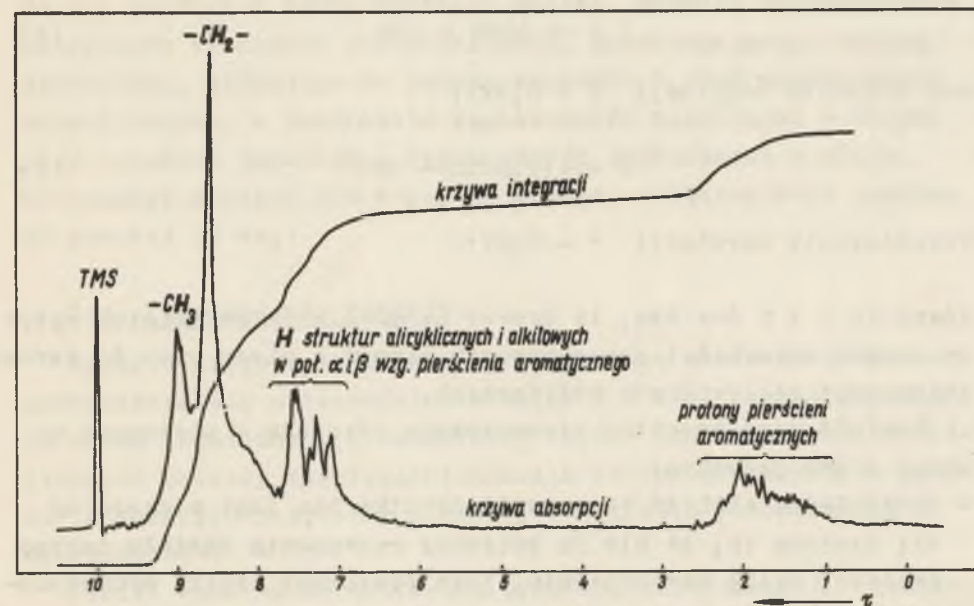
$$\frac{C_n}{C_{ar} + C-H_{ar}} = \frac{C_n}{C-H_{ar} (1 + \text{const})} \quad (3)$$

z równania 3 wynika, iż zmienność względnej zawartości nasyconych i aromatycznych elementów strukturalnych w węglowodorach aromatycznych różnych rop związana jest wyłącznie ze zmiennością wartości  $C_n:C-H_{ar}$ .

Zmienność wartości  $C_n:C-H_{ar}$  ze zmianą wartości Y jest nieznaczna - dla rop o wartości Y mniejszej od 57, średnia wartość  $C_n:C-H_{ar}$  wynosi 3,6, natomiast dla rop o wartości Y większej od 71 średnia wartość  $C_n:C-H_{ar}$  jest nieco niższa i wynosi 3,2. Z danych tych wynika, iż udział procesu odszczepienia, przebiegającego według mechanizmu wiodącego do zmiany stosunku nasyconych i aromatycznych elementów strukturalnych, w formowaniu zależności  $Y = -2,25 X + 105$  jest bardzo nieznaczny.

Na rysunku 10 przedstawiono typowy<sup>x)</sup> spektrogram magnetycznego rezonansu jądrowego węglowodorów aromatycznych. Interpretację tych widm oparto na wynikach pracy Williams'a i Chamberlain'a [30] nad zastosowaniem n.n.r. do badania struktury węglowodorów naftowych.

<sup>x)</sup> Reprodukacja większej ilości krzywych absorpcji i integracji n.m.r. na jednym rysunku jest utrudniona z powodów technicznych z uwagi na zmienność długości skali  $\tau$ .



Rys. 10. Widmo magnetycznego rezonansu jądrowego protonu w-rów aromatycznych wydzielonych z ropy

#### 7.2.4. Proces uwodornienia w świetle wyników analizy elementarnej

Z danych analizy strukturalnej olejów wynika, iż zawartość aromatycznych atomów węgla (tablica 2, kolumna 3) w tym składniku różnych rop zmienia się od 12% do 25% (rysunek 2). Zmiany tego rodzaju mogą powodować tylko dwa procesy chemiczne, a mianowicie, proces dysproporcjonowania wodoru (tak wewnątrz- jak i międzymolekularny) oraz proces uwodornienia węglowodorów aromatycznych. Pierwszy z wymienionych procesów nie może wywoływać żadnych zmian w zawartości wodoru w olejach, natomiast proces uwodornienia zmiany takie powodować musi.

W tablicy 2 (kolumna 5) podano wyniki oznaczenia zawartości wodoru w olejach. Stwierdzono, że istnieje zależność między zawartością wodoru a wartościami X i Y olejów. Zależności te przedstawiono równaniami<sup>x)</sup> linii prostych, obliczonymi metodą najmniejszych kwadratów:

<sup>x)</sup> Wartości współczynników równania 4 różnią się nieco od wartości, opublikowanych wcześniej [31], obliczonych na podstawie mniejszej ilości analiz.

$$X = -8,65\%H + 128 \quad (4)$$

współczynnik korelacji  $r = 0,922$ ;

$$Y = +19,88\%H - 189 \quad (5)$$

współczynnik korelacji  $r = 0,871$ .

Równania 4 i 5 dowodzą, iż proces uwodornienia ma istotny wpływ na spadek zawartości aromatycznych atomów w oleju oraz na wzrost zawartości węglowodorów naftenowych.

Wartość współczynnika kierunkowego równania 4 zasługuje na uwagę z dwu przyczyn:

- bezwzględna wartość tego współczynnika nie jest większa od 12; oznacza to, iż nie ma potrzeby rozważania udziału innego procesu, prócz uwodornienia, jako przyczyny zaniku aromatycznych atomów węgla;
- jego wartość pozwala obliczyć stosunek zawartości aromatycznych atomów węgla związanych z protonami do zawartości aromatycznych atomów węgla, pozbawionych protonów (przy założeniu, iż wodór biorący udział w uwodornieniu wiązany jest wyłącznie przez atomy węgla pierścieni aromatycznych)

$$- C-H : C_{ar} = 0,785.$$

Ta wartość, a raczej jej odwrotność, tj.  $C_{ar} : C-H = 1,27$  umożliwia obliczenie stosunku zawartości nasyconych elementów strukturalnych do zawartości aromatycznych elementów, na podstawie równania 4 ( $const = 1,27$ ). Dane te wraz ze średnim składem strukturalnym węglowodorów aromatycznych, obliczonym na ich podstawie, przytoczono w tablicy 3.

Tablica 3

Y	$\frac{C_n}{C-H_{ar}}$	$\frac{C_{ar}}{C-H_{ar}}$	$\frac{C_n}{C_{ar} + C-H_{ar}}$	%C <sub>n</sub>	%C <sub>ar</sub>	%C-H <sub>ar</sub>
57	3,6	1,27	1,6	61	22	17
71	3,2	1,27	1,4	58	23,5	18,5

Na tej podstawie można określić udział procesu odszczepienia nasyconych elementów strukturalnych, przebiegającego według mechanizmu, wiodącego do zmiany wartości  $C_n : C-H_{ar}$  węglowodorów aromatycznych, w przyroście węglowodorów nasyconych w oleju; przy wzroście zawartości węglowodorów naftenowych w oleju, wynoszącym średnio 20% wag., na proces odszczepienia przypada poniżej 3% wag.

### 7.3. Podsumowanie wyników

Spośród reakcji chemicznych, które mogą stanowić przyczynę uformowania się zależności  $Y = -2,25 X + 105$ , charakteryzującą skład chemiczny węglowodorowej części rop naftowych, wyeliminowano procesy dysproporcjonowania wodoru na podstawie wyników absorpcyjnej analizy widmowej w zakresie podczerwieni i ultrafioletu.

Wyniki analizy elementarnej oraz analizy widmowej w zakresie magnetycznego rezonansu jądrowego dowiodły, iż zasadniczą rolę we wzajemnych przemianach węglowodorów naftowych należy przypisać procesowi uwodornienia węglowodorów aromatycznych, natomiast proces odszczepienia nie powoduje istotnych zmian w składzie chemicznym olejów. Co prawda, stosowana w niniejszej pracy metoda, pozwala jedynie na obserwację zmian, wywołanych przez taką formę procesu odszczepienia, która powoduje zmiany stosunku  $C_n : C-H_{ar}$ . Istnieje jednak tylko nieznaczne prawdopodobieństwo, iż proces odszczepienia nasyconych elementów strukturalnych węglowodorów aromatycznych, nie powodujący zmian tego stosunku, w ogóle zachodzi. Bowiem ta druga forma procesu odszczepienia mogła by odegrać pewną rolę w interpretacji zależności  $Y = -2,25 X + 105$  jedynie wówczas, gdyby drobiny węglowodorów aromatycznych odznaczały się szczególną symetrią budowy, polegającą na tym, iż w każdym fragmencie ich drobin stosunek  $C_n : C-H_{ar}$  byłby taki sam.

Wyniki prac Amerykańskiego Instytutu Naftowego nad identyfikacją składników rop [35] dowodzą braku tego rodzaju symetrii w budowie węglowodorów naftowych.

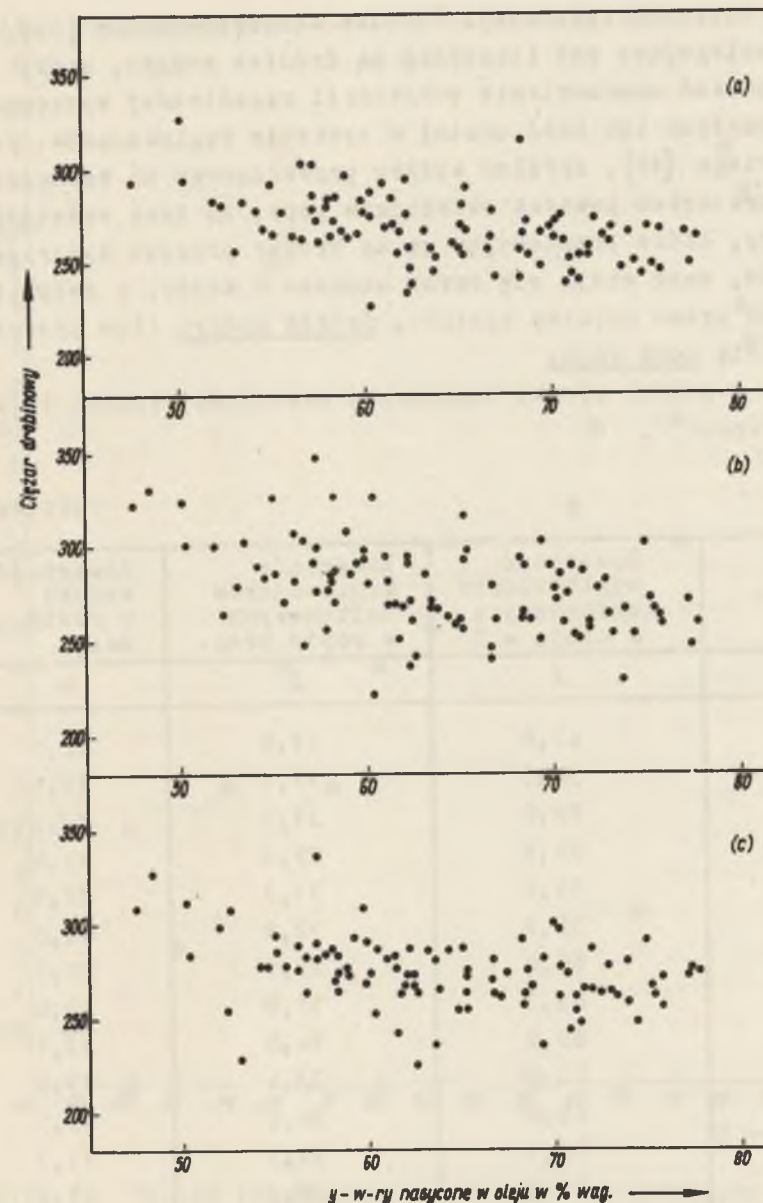
Zależność  $Y = f(X)$  nie jest cechą związaną wyłącznie z określonym składem frakcyjnym węglowodorowej części rop. Podobna bowiem zależność charakteryzuje również skład mieszanin węglowodorów o wyższym średnim ciężarze drobinowym, co stwierdzono na podstawie wyników analizy olejów<sup>x)</sup>, zawierających węglowodory o temperaturze wrzenia wyższej od 330°C.

#### 8. CHEMIA PROCESU METAMORFIZMU ROP NAFTOWYCH W ŚWIELE UZYSKANYCH WYNIKÓW

Podstawowym procesem geochemicznym, wiodącym do zmian węglowodorowej części rop, wrzającej powyżej 200°C i stanowiącej od 30% do 65% wagowych rop, jest proces uwodornienia. Proces odszczepienia odgrywa rolę uboczną nie powodując istotnych zmian w składzie chemicznym węglowodorów naftowych. Wynikiem jego działania jest natomiast spadek wartości średniej ciężarów drobinowych węglowodorów nasyconych i aromatycznych (rysunek 11) wysokomolekularnej części rop. Wnioski te, jako oparte o dane analityczne dotyczące tej części rop naftowych, której temperatura wrzenia jest wyższa od 200°C, nie można traktować jako obowiązujące w przemianach niskodrobinowych węglowodorów rop. Należy jednak przypuszczać, że oba wymienione procesy odgrywają istotną rolę w powstawaniu niskodrobinowej części rop.

Dotychczasowe poglądy na chemię procesu metamorfizmu rop, a w szczególności na udział wodoru i procesu uwodornienia, są bardzo zróżnicowane. Colombo, autor wydawnictwa [32], w którym reprezentowane są poglądy licznej grupy geochemików. w rozdziale pt. "Origin and Evolution of Petroleum" w ogóle nie wspomina o procesie uwodornienia. Sokołow [33] widzi potencjalne źródło wodoru w radiolitycznym rozkładzie wody, za-

<sup>x)</sup> Niepublikowane wyniki uzyskane na podstawie danych analitycznych, dotyczących 62 prób rop, badanych w latach 1954-1964.



Rys. 11. Średnie ciężary drobinowe oleju (a), w-rów aromatycznych (b), w-rów nasyconych (c) w zależności od wartości "y"

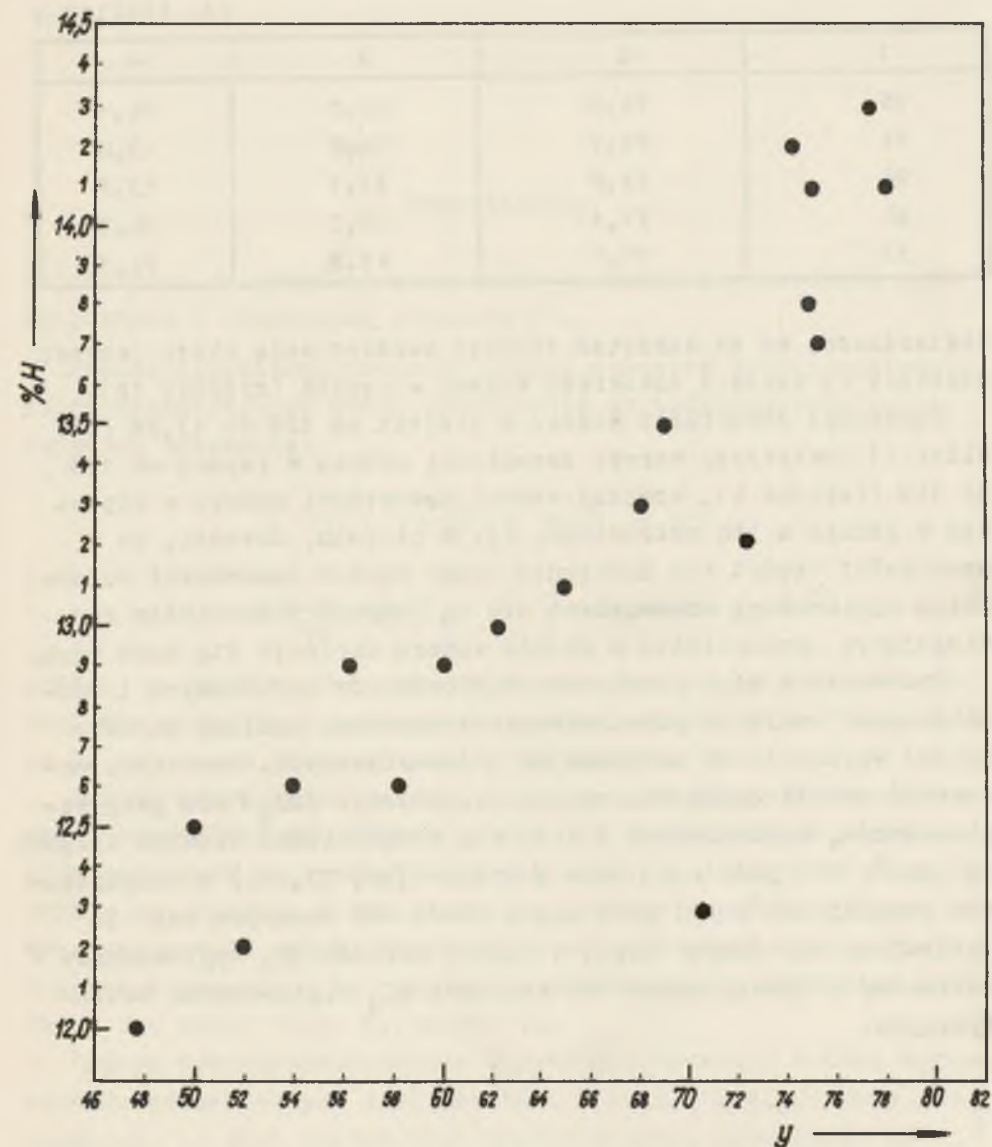
wartej w skorupie ziemskiej. Zdaniem Głogoczowskiego [34], warstwy zalegające pod litosferą są źródłem wodoru, który może powodować uwodornienie substancji organicznej występującej w skałach lub brać udział w syntezie węglowodorów. Według Dobriańskiego [16], źródłem wodoru prowadzącego do wzbogacenia w ten pierwiastek pewnych składników ropy, są inne składniki tejże ropy, które przekazując go na drodze procesu dysproporcjonowania, same stają się coraz uboższe w wodor. W świetle uzyskanych przez autorkę wyników, źródło wodoru (lub protonów) znajduje się poza ropą.

W tabelicy 4 podano wyniki oznaczenia zawartości wodoru w dwudziestu ropach<sup>x)</sup>.

Tablica 4

Numer ropy	Zawartość węglowodorów naftenowych w oleju = Y	Zawartość węglowodorów naftenowych w ropie %wag.	Zawartość wodoru w ropie %wag.
1	2	3	4
12	47,6	31,6	12,0
65	50,0	37,1	12,5
16	52,0	31,1	12,2
17	54,2	29,3	12,6
71	56,2	31,3	12,9
56	58,2	32,8	12,6
80	60,0	29,5	12,9
7	62,3	31,8	13,0
87	65,0	34,0	13,1
46	68,0	33,6	13,3
85	68,8	32,0	13,5
35	70,1	34,7	12,3
59	72,0	38,2	13,2
73	74,0	28,2	14,2

<sup>x)</sup> Wybór rop został dokonany poprzez losowanie.



Rys. 12. Wyniki oznaczenia zawartości węglowodorów nasyconych w oleju oraz zawartości wodoru w ropach

od. tablicy 4

1	2	3	4
96	74,9	48,5	14,1
14	75,7	34,8	13,8
94	75,8	33,1	13,7
40	77,1	32,2	14,3
33	77,7	43,5	14,1

Stwierdzono, że ze wzrostem stopnia uwodornienia oleju (wzrost wartości Y) wzrasta zawartość wodoru w ropach (rysunek 12).

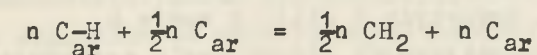
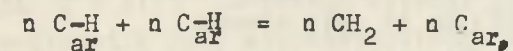
Wzrostowi zawartości wodoru w olejach od 12% do 13,2% (tablica 2) towarzyszy wzrost zawartości wodoru w ropach od 12% do 14% (tablica 4). Większy wzrost zawartości wodoru w ropach niż w jednym z ich składników, tj. w olejach, dowodzi, iż w pozostałej części rop następuje także wzrost zawartości wodoru. Zatem węglowodory aromatyczne nie są jedynym składnikiem rop, ulegającym uwodornieniu a źródło wodoru znajduje się poza ropą.

Postulowana więź genetyczna węglowodórów naftenowych i aromatycznych znajduje potwierdzenie w wynikach analizy strukturalnej węglowodórów naftenowych i aromatycznych. Porównano zawartość atomów węgla tworzących pierścienie ( $\%C_R$ ) obu grup węglowodórów, wydzielonych z olejów o temperaturze wrzenia wyższej od 200°C (99 prób rop) oraz z olejów [36, 37, 38] o temperaturze powyżej 330°C (60 prób rop). Wśród 160 badanych rop nie znaleziono ani jednej ropy, w której wartość  $\%C_R$  węglowodórów naftenowych byłaby wyższa od wartości  $\%C_R$  węglowodórów aromatycznych.

### Uzupełnienie

Objaśnienia do schematu wzajemnych przemian węglowodórów aromatycznych i nasyconych (rysunek 6).

Proces dysproporcjonowania wodoru wewnątrz drobin węglowodórów aromatycznych można przedstawić za pośrednictwem następujących schematów:



gdzie: n jest ilością aromatycznych atomów węgla w drobinie produktu reakcji; n może przybierać wartości większe lub równe 6, przy czym musi być liczbą parzystą.

Proces wewnątrzdrobinowego dysproporcjonowania wodoru nie może doprowadzić do całkowitego zaniku aromatycznych pierścieni w drobinach węglowodórów aromatycznych a jedynie do zmniejszenia ich ilości. W związku z tym, proces tego rodzaju nie może spowodować zmiany ilości węglowodórów nasyconych w oleju, a zatem w układzie X,Y musi być przedstawiony równaniem prostej  $Y = \text{const}$  (rys. 6, prosta 1).

Proces wewnątrzdrobinowego dysproporcjonowania wodoru węglowodórów aromatycznych jest procesem o którym z góry można powiedzieć, iż jest bardzo mało prawdopodobny. Określenie mechanizmu dla tego rodzaju reakcji przemieszczenia wodoru w drobinie węglowodoru jest sprawą trudną. Zamieszczono go jednak w schemacie wzajemnych przemian węglowodórów aromatycznych i nasyconych dlatego, aby wyczerpać wszelkie możliwości wyjaśnienia przyczyn powstania stwierdzonej eksperymentalnie zależności  $Y = -2,25 X + 105$ .

Przy opracowywaniu zależności  $Y = f(X)$  dla procesu międzydrobinowego dysproporcjonowania wodoru oraz procesu uwodornienia stosowano następujące symbole:

- X - zawartość aromatycznych atomów węgla w procentach węgla zawartego w oleju,
- Y - zawartość nasyconych węglowodorów w procentach oleju,
- $X_1, X_2$  - wartość w stanie 1 i w stanie 2,
- $Y_1, Y_2, Y_x$  - wartość Y w stanie 1, 2 lub w stanie x,
- r - masa molowa grup  $CH, CH_2, CH_3$  tworzących węglowodory nasycone. Wartość r zależy od stosunku ilościowego w jakim wymienione grupy strukturalne występują w węglowodorach nasyconych i zawarta jest w granicach od 13 (dla hipotetycznego węglowodoru, zbudowanego wyłącznie z grup CH) do 15 (dla etanu).
- $N^n$  - ilość atomów węgla występujących w węglowodorach nasyconych, zawartych w oleju o masie m,
- $N^a$  - ilość aromatycznych atomów węgla występujących w oleju o masie m.
- m - masa oleju,
- c - masa węgla w oleju o masie m
- K - stosunek zawartości nasyconych atomów węgla do aromatycznych atomów węgla w węglowodorach aromatycznych, występujących w oleju.

Proces dysproporcjonowania wodoru zachodzący pomiędzy drobinami węglowodorów aromatycznych, przedstawiono równaniem linii prostej (rys. 6, prosta 2) na podstawie następujących rozważań:

$$\frac{Y_2 - Y_1}{X_2 - X_1} = \frac{\frac{r(N_2^n - N_1^n)}{m} \times 100}{\frac{12(N_2^a - N_1^a)}{c} \times 100} \quad (1)$$

Ponieważ przyrost ilości nasyconych atomów węgla musi być równy sumie ilości tych aromatycznych atomów węgla, które uległy przemianie w nasycone na skutek reakcji dysproporcjonowania wo-

doru oraz ilości nasyconych atomów węgla, występujących w tych drobinach węglowodorów aromatycznych, obowiązuje równość:

$$N_2^n - N_1^n = -(N_2^a - N_1^a) \times (K+1)$$

po podstawieniu prawej strony równości do równania (1) otrzymuje się:

$$\frac{Y_2 - Y_1}{X_2 - X_1} = -\frac{r}{12} \times \frac{c}{m} \times (K+1)$$

Wyrażenie  $c:m$  oznacza udział masowy węgla w oleju: wartość ta nie może ulegać zmianom w procesie dysproporcjonowania wodoru. Przyrost funkcji  $Y = f(X)$  jest więc zależny od wartości K i dla stałych wartości K jest wartością stałą. Na schemacie (rys. 6) przedstawiono proces dysproporcjonowania wodoru między drobinami węglowodorów aromatycznych równaniem linii prostej  $Y = -aX + b$ . Funkcja  $Y = f(X)$  dla zmiennych wartości K nie została w schemacie ujęta.

Proces uwodornienia przedstawiono na schemacie krzywą 3 na podstawie następującego rozważania:

$$Y_x = \frac{rN_x^n}{m_x} \times 100 \quad (2)$$

ponieważ  $N_x^n = N_0^n - (N_x^a - N_0^a) \times (K + 1)$

oraz  $X = \frac{12N_x^a}{c_x} \times 100$

po wprowadzeniu obu równości do równania 2, otrzymuje się:

$$Y_x = 100 \frac{r}{m_x} N_0^n + 100 \frac{r}{m_x} N_0^a (K + 1) - \frac{r}{12} (K + 1) \frac{c_x}{m_x} X$$

czyli  $Y_x = \frac{a}{m_x} + \frac{b}{m_x} - \frac{r}{12} (K + 1) \frac{c_x}{m_x} X$

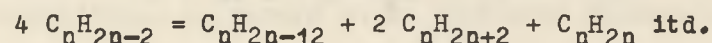
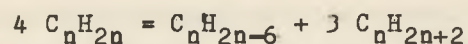


Funkcja  $Y = f(X)$  dla procesu uwodornienia jest więc zależna od wartości  $X$ , od udziału masowego węgla  $o_x:m_x$ , który w procesie uwodornienia ulega zmianie oraz od wartości  $m_x$ , która również ulega zmianie w procesie uwodornienia. Zmiany  $o_x$  i  $m_x$  nie mogą jednak powodować znacznych odstępstw od liniowego charakteru funkcji  $Y_x$ .

Proces odszczepienia nasyconych elementów strukturalnych od węglowodorów aromatycznych prowadzi do zmian zawartości węglowodorów nasyconych w oleju, nie może jednak powodować żadnych zmian wartości  $X$  (przy założeniu, że produkty reakcji rozszczepiania pozostają w oleju). Na tej podstawie proces przedstawiono równaniem linii prostej  $X = \text{const}$  (rys. 6, prosta 5).

Proces rozszczepienia węglowodorów nasyconych oraz proces rozszczepienia węglowodorów aromatycznych, wiodący do powstania węglowodorów aromatycznych o mniejszym ciężarze drobinowym, nie zostały ujęte w schemacie, bowiem wszelkie zmiany powodowane w oleju przez te procesy nie mogą być przedstawione w układzie  $X, Y$ . Jako procesy, które nie powodują żadnych zmian wartości  $X$  i  $Y$ , zostały one pominięte w interpretacji zależności  $X = -2,25 X + 105$ .

Postulowany przez Dobriańskiego [16, str. 450] proces dysproporcjonowania wodoru, przebiegający wśród węglowodorów nasyconych, według:



nie może być wzięty pod uwagę w interpretacji zależności  $Y = -2,25 X + 105$  z następujących przyczyn: proces tego rodzaju musi prowadzić do wzrostu stopnia wysycenia wodorem węglowodorów naftenowych w miarę wzrostu zawartości węglowodorów aromatycznych w oleju. Z uwagi na to, iż wzrost stopnia wysycenia wodorem powoduje spadek wartości gęstości i zawartości naftenowych pierścieni w węglowodorach naftenowych, poddano analizie węglowodory naftenowe, wydzielone z olejów 99 prób rop.

Stwierdzono, że wartości gęstości  $d_4^{20}$  oraz zawartość atomów węgla tworzących pierścienie naftenowe  $\%C_R$  nie maleją, lecz wprost przeciwnie, rosną wraz ze wzrostem zawartości węglowodorów aromatycznych w oleju. Powyższy fakt był powodem tego, iż postulowany przez Dobriańskiego proces nie został ujęty w schemacie wzajemnych przemian węglowodorów aromatycznych i nasyconych.

- [1] Marzec A.: Wiadomości Chemiczne, 21, 11 (1967).
- [2] Advances in Organic Geochemistry, Pergamon Press, London 1966.
- [3] Third International Meeting on Organic Geochemistry, London, 1966. Fotokopie referatów w księgozbiórce Katedry Technologii Nafty i Paliw Płynnych Politechniki Śląskiej.
- [4] II Konferencja Naukowa Instytutów Naftowych Polski, Czechosłowacji i Węgier, 1959 r. Wyd. Instytutu Naftowego, Kraków, 1961.
- [5] Vorträge der III Internationalen Wissenschaftlichen Konferenz für Geochemie, Mikrobiologie und Erdölchemie, Budapest, 1963.
- [6] Vorträge der IV Internationalen Wissenschaftlichen Konferenz über chemische und physikalische Probleme der Erkundung und Förderung von Erdöl und Erdgas, Brno, 1964.
- [7] V Internationale wissenschaftliche Konferenz über geochemische, chemische und physikalische Probleme der Erkundung und Förderung von Erdöl und Erdgas in Magdeburg, 1967. (w druku).
- [8] Genezis niefti i gaza. Izd. Niedra, Moskwa, 1967.
- [9] Fourth World Petroleum Congress, Proceedings, Section V. Roma, 1955.
- [10] Fifth World Petroleum Congress, Proceedings, Section V. New York, 1959.
- [11] Sixth World Petroleum Congress, Proceedings, Section V. Frankfurt, 1963.
- [12] Bendoraitis J.G., Brown B.L., Hepner L.S.: Sixth World Petroleum Congress, Proceedings, Section V. Frankfurt, 1963; s. 13.
- [13] Hills I.R., Whitehead E.V.: Third International Meeting on Organic Geochemistry, London, 1966. Fotokopia streszczenia referatu w księgozbiórce Katedry Technologii Nafty i Paliw Płynnych Politechniki Śląskiej.
- [14] Pietrow A.A., Zacharenko W.A., Briańskaja E.K.: Genezis niefti i gaza. Izd. Niedra, Moskwa, 1967; s. 140.
- [15] Martin R.L., Winters J.C., Williams J.A.: Sixth World Petroleum Congress, Proceedings, Section V. Frankfurt, 1963; s. 321.
- [16] Dobriański A.F.: Giochimia niefti. Gostoptiechizdat, 1948.
- [17] Andrejew P.F., Bogomołow A.I., Dobriański A.F., Karces A.A. Priewraszczenijska niefti w prirodie. Gostoptiechizdat, 1958.

- [18] Kisielow W., Rutkowska M.: V Internationale wissenschaftliche Konferenz über geochemische, chemische und physikalische Probleme der Erkundung und Förderung von Erdöl und Erdgas in Magdeburg, 1967 (w druku).
- [19] Lane E.C., Garton E.L.: US Bureau of Mines, Report of Investigation No 3279 (1935). Zerbe C.: Mineralöle und verwandte Produkte. Springer Verlag, Berlin, 1952.
- [20] Kisielow W.: Paper presented at Seventh World Petroleum Congress, Mexico, 1967.
- [21] van Nes K., van Westen H.A.: Aspects of the constitution of Mineral Oils. Elsevier, 1951.
- [22] Volk W.: Statystyka stosowana dla inżynierów. WNT, 1965, s. 213.
- [23] Kisielow W., Marzec A., Kozikowski H.: Nafta (w druku).
- [24] Bellamy L.J.: The Infra-Red Spectra of Complex Molecules. Methuen, London, 1962.
- [25] Cannon S., Sutherland C.: Spectrochimica Acta, 4, 373 (1951).
- [26] Fuson A., Josien: J. Amer. Chem. Soc., 78, 3049 (1956).
- [27] Colthup I: J. Opt. Soc. Amer., 40, 397 (1950).
- [28] Weissberger A.: Technique of Organic Chemistry, vol IX, Chemical Applications of Spectroscopy. Intersci., New York, 1956.
- [29] Clar E.: Polycyclic Hydrocarbons. Academic Press, London. New York, 1964.
- [30] Williams R.B., Chamberlain N.F.: Sixth World Petroleum Congress, Proceedings, Section V, Frankfurt, 1963, p. 217.
- [31] Marzec A.: V Internationale wissenschaftliche Konferenz über geochemische, chemische und physikalische Probleme der Erkundung von Erdöl und Erdgas in Magdeburg, 1967 (w druku).
- [32] Nagy B., Colombo U.: Fundamental Aspects of Petroleum Geochemistry. Elsevier, 1967.
- [33] Sokołow W.A.: Giochimiagazow ziemnoj kory i atmosfery. Izd. Niedra, Moskwa, 1966.
- [34] Głogoczowski J.J.: Archiwum Mineralogiczne, 26, 67 (1966); Erdöl u. Kohle- Erdgas- Petrochemie, 18, 770 (1965).
- [35] Rossini F.D., Mair B.J.: The work of the API research project 6 on the composition of petroleum. Vth World Petroleum Congress, Section V. New York, 1959; s. 223.
- [36] W. Kisielow, Marzec A.: Bulletin de l'Académie Polonaise des Sciences. Serie des sci. géol. et géogr., 8, 217 (1960).

- [37] Kisielów W., Marzec A.: Zeszyty Naukowe Politechniki Śląskiej, Chemia z. 5., nr 35 (1961).
- [38] Kisielów W., Marzec A.: Acta Chimica Ac. Sci. Hungaricae, 37, 163 (1963).

#### STRESZCZENIE

Badano 99 rop polskich pochodzących z 56 pól naftowych obszaru Karpat i Przedgórze.

Z każdej ropy wydzielono część węglowodorową (zwaną dalej olejem), stanowiącą mieszaninę wszystkich (z wyjątkiem n-parafin) występujących w ropach węglowodorów o temperaturze wrzenia wyższej od 200°C. Badane oleje stanowiły od 30% do 65% wagowych rop. Oznaczono w nich zawartość wodoru (%H) oraz aromatycznych atomów węgla (X), a następnie rozdzielono je na drodze chromatografii na dwie części: węglowodory nasycone, oznaczając ich zawartość w oleju symbolem Y oraz węglowodory aromatyczne. Węglowodory aromatyczne poddano analizie widmowej w zakresie podczerwieni nadfioletu i magnetycznego rezonansu jądrowego.

Stwierdzono, że skład chemiczny olejów charakteryzują zależności pomiędzy wartościami %H, X i Y. Zależności te wyrażono równaniami linii prostych, obliczonymi metodą najmniejszych kwadratów:

$$Y = -2,25 X + 105 \quad (1)$$

oraz 
$$X = -8,65\%H + 128 \quad (2)$$

Jako przyczyny istnienia zależności 1 były rozpatrywane procesy:

- wewnątrz- i międzymolekularnego dysproporcjonowania wodoru,
- odszczepienia nasyconych elementów strukturalnych,
- uwodornienia.

Na podstawie wyników analizy widmowej oraz zależności 2 stwierdzono, iż podstawowym procesem geochemicznym jest uwodornienie węglowodorów aromatycznych. Proces odszczepienia nasyconych elementów strukturalnych spełnia rolę drugorzędą w przemianach geochemicznych. Nie znaleziono natomiast żadnych objawów oddziaływania procesów dysproporcjonowania wodoru.

Opracowano definicję stopnia przeobrażenia rop naftowych, zgodnie z którą powinien on być wyrażany takimi wartościami własności syngenetycznego składnika rop, które są monotonicznymi funkcjami czasu. Ponadto wysunięto propozycję sposobu określania położenia skał macierzystych ropy naftowej na podstawie lokalizacji pól naftowych, zawierających ropy o tym samym stopniu przeobrażenia.

Zgodnie z definicją oraz wnioskami, wynikającymi z badania rop, jako miarę stopnia przeobrażenia przyjęto wartości Y. Stwierdzono, że ropy wykazujące niski stopień przeobrażenia rozmieszczone są równolegle do osi centralnego synklinorium karpackiego. Na tej podstawie przypuszcza się, że seria skał macierzystych rop karpackich o niskim stopniu przeobrażenia zlokalizowana jest również równolegle do osi synklinorium.

#### ДЕФИНИЦИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТЕПЕНИ ПРЕВРАЩЕНИЯ НЕФТИ

#### Резюме

Исследовано 99 нефтей отдельных горизонтов 56 польских нефтяных месторождений района Карпат и Прикарпатья. Из каждой исследованной нефти была выделена углеводородная часть (называемая далее маслом), представляющая смесь всех присутствующих в нефти углеводородов (за исключением нормальных парафиновых углеводородов), выкипающих выше 200°C. Исследуемые масла составляли от 30% до 65% веса нефтей.

Масла, после определения в них содержания водорода "%H" и ароматических атомов углерода "X", были разделены хроматогра-

фическим путем на две фракции: насыщенных углеводородов (их содержание обозначили "У") и ароматических углеводородов. Ароматические углеводороды были исследованы методом инфракрасной и ультрафиолетовой спектроскопии а также адрно-магнитного резонанса.

Установлено, что химический состав масел характеризуют зависимости между значениями "%Н", "Х" и "У". Эти зависимости были выражены уравнениями прямых, найденными методом наименьших квадратов:

$$Y = -2,25X + 105 \quad (1)$$

$$X = -8,65\%H + 128 \quad (2)$$

Как возможные причины зависимости (1) были рассмотрены процессы:

- внутри и междумолекулярного диспропорционирования водорода,
- отщепления насыщенных структурных элементов,
- гидрирования.

На основании результатов спектрального анализа а также зависимости (2) установлено, что основным геохимическим процессом является гидрирование ароматических углеводородов.

Процесс отщепления насыщенных структурных элементов является в геохимических превращениях нефти второстепенным. Не было установлено проявлений влияния процессов диспропорционирования водорода.

Предложено определение степени превращения нефтей, согласно которому степень превращения должна быть выражена такими свойствами сингенетического компонента нефти, которые являются монотоническими функциями времени.

Кроме того предложен способ локализации нефтематеринских пород на основании положения нефтяных месторождений, содержащих нефти с одинаковой степенью превращения. Согласно определению степени превращения и следствиям, вытекающим из результатов исследования нефтей, в качестве меры степени превращения нефти предложено принять значение величины "У". Установлено, что нефти с низкой степенью превращения распределяются параллель-

но к оси центрального синклиналиума Карпат. На этом основании высказано предположение, что серия материнских пород карпатских нефтей степенью превращения локализуется также параллельно к оси синклиналиума.

#### DEFINITION OF THE DEGREE OF CRUDE OIL METAMORPHOSIS AND ITS DETERMINATION

##### S u m m a r y

99 Polish crude oils from 56 oil fields of the Carpathians and Carpathian Foreland were investigated.

All hydrocarbons (except n-paraffins) having boiling point higher than 200°C were isolated from each crude oil separately. These hydrocarbon parts of crude oils (called oils) were present in amounts from 30% to 65% in crude oils. The content of hydrogen (%H) and aromatic carbon atoms (X) in oils was determined. Oils were separated by means of chromatography into two parts: saturated and aromatic hydrocarbons. The amounts of saturated hydrocarbons in oils (Y) were determined. Aromatic hydrocarbons were examined using Infra-Red, Ultra-Violet and Nuclear Magnetic Resonance Spectrometry.

The existence of the relationships among %H, X and Y was stated and expressed as linear functions calculated using least squares method:

$$Y = -2,25 X + 105 \quad (1)$$

and 
$$X = -8,65\%H + 128 \quad (2)$$

The following processes:

- intra and intermolecular disproportionation of hydrogen,
- cleavage of saturated structural groups,
- hydrogenation

were considered as the reasons of the existence of function 1.



**ZESZYTY NAUKOWE POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ**

ukazują się w następujących seriach:

- A. AUTOMATYKA
- B. BUDOWNICTWO
- Ch. CHEMIA
- E. ELEKTRYKA
- En. ENERGETYKA
- G. GÓRNICTWO
- IS. INŻYNIERIA SANITARNA
- MF. MATEMATYKA-FIZYKA
- M. MECHANIKA
- NS. NAUKI SPOŁECZNE

Dotychczas ukazały się następujące zeszyty serii Ch:

Chemia z. 1, 1954 r., s. 87, zł 13,—	Chemia z. 21, 1964 r., s. 72, zł 3,65
Chemia z. 2, 1957 r., s. 140, zł 29,25	Chemia z. 22, 1964 r., s. 75, zł 5,50
Chemia z. 3, 1959 r., s. 110, zł 24,20	Chemia z. 23, 1964 r., s. 116, zł 7,50
Chemia z. 4, 1961 r., s. 30, zł 2,80	Chemia z. 24, 1964 r., s. 302, zł 14,40
Chemia z. 5, 1961 r., s. 165, zł 34,—	Chemia z. 25, 1964 r., s. 113, zł 6,90
Chemia z. 6, 1961 r., s. 33, zł 3,15	Chemia z. 26, 1965 r., s. 95, zł 5,50
Chemia z. 7, 1961 r., s. 62, zł 10,—	Chemia z. 27, 1965 r., s. 137, zł 7,20
Chemia z. 8, 1961 r., s. 58, zł 6,30	Chemia z. 28, 1966 r., s. 90, zł 7,—
Chemia z. 9, 1962 r., s. 119, zł 9,—	Chemia z. 29, 1966 r., s. 100, zł 8,—
Chemia z. 10, 1962 r., s. 58, zł 5,80	Chemia z. 30, 1966 r., s. 144, zł 9,—
Chemia z. 11, 1962 r., s. 110, zł 8,40	Chemia z. 31, 1966 r., s. 69, zł 5,—
Chemia z. 12, 1962 r., s. 148, zł 11,50	Chemia z. 32, 1966 r., s. 60, zł 5,—
Chemia z. 13, 1963 r., s. 82, zł 4,70	Chemia z. 33, 1967 r., s. 75, zł 6,—
Chemia z. 14, 1963 r., s. 73, zł 5,—	Chemia z. 34, 1967 r., s. 155, zł 10,—
Chemia z. 15, 1963 r., s. 81, zł 4,40	Chemia z. 35, 1967 r., s. 105, zł 8,—
Chemia z. 16, 1963 r., s. 92, zł 5,30	Chemia z. 36, 1967 r., s. 75, zł 5,—
Chemia z. 17, 1963 r., s. 119, zł 7,50	Chemia z. 37, 1967 r., s. 107, zł 7,—
Chemia z. 18, 1963 r., s. 118, zł 7,65	Chemia z. 38, 1967 r., s. 90, zł 6,—
Chemia z. 19, 1963 r., s. 96, zł 6,40	Chemia z. 39, 1967 r., s. 180, zł 10,—
Chemia z. 20, 1963 r., s. 148, zł 9,10	Chemia z. 40, 1967 r., s. 132, zł 8,—

BG Politechniki Śląskiej  
nr inw.: 11 - 14912



**Cz.Ab 58070**