

WŁODZIMIERZ KISIEŁOW, ANNA MARZEC

Katedra Technologii Nafty i Paliw Płynnych

NIEKTÓRE PRAWIDŁOWOŚCI

W SKŁADZIE GRUPOWYM POZOSTAŁOŚCI ROP POLSKICH
(Przyczynek do zagadnienia genezy ropy naftowej)

Streszczenie. Na podstawie wyników analizy grupowej pozostałości destylacyjnych (powyżej 330°C), otrzymanych z 40 rop polskich, stwierdzono, że dla 85% rop stosunki procentowych zawartości węglowodorów naftenowych i aromatycznych oraz węglowodórów aromatycznych i żywic mieszczą się w zakresie od 1 do 2. Stosunki procentowe wymienionych związków do innych składników grupowych jak również stosunki wzajemne pozostałych składników nie wykazują podobnej prawidłowości. Stwierdzono również dla wszystkich 40 rop, że przy nieco wyższych ciężarach drobinowych węglowodory naftenowe wykazują przeciętnie o 26,4% wag. niższą zawartość atomów węgla w pierścieniach od węglowodorów aromatycznych.

Dane te świadczą o istnieniu zależności genetycznej między węglowodorami naftenowymi i aromatycznymi i wskazują na możliwość zależności genetycznej między węglowodorami aromatycznymi i żywicami.

Wzrastające wydobycie i perspektywy wyczerpania zasobów ropy naftowej powodują konieczność rozwoju nowych metod wydobywczych i poszukiwawczych. Kierunek rozwoju tych metod jest ściśle związany z poglądami na genezę złóż ropy naftowej. Wyjaśnienie pochodzenia ropy nafto-

wej może również stworzyć możliwości jej syntezy.

Zagadnienie genezy ropy naftowej jest złożone i do rozwiązania wymaga współpracy geologów, geofizyków i chemików specjalizujących się w dziedzinach geochemii, biochemii oraz chemii naftowej.

O trudności problemu świadczy fakt, że mimo ogłoszenia, w okresie blisko stuletnim, bardzo licznych prac, dotyczących poszczególnych fragmentów zagadnienia, ani jedna z zawartych w nich hipotez nie może być uważana za sprawdzoną, możliwą do przyjęcia teorię. Wyjątkiem co do którego panuje zgodność poglądów przeważającej większości badaczy, jest zagadnienie pochodzenia pramaterii ropy.

Obecnie przyjmuje się, że ropa jest produktem pochodzenia organicznego, a nie jak przypuszczano początkowo nieorganicznego. Przeważa zdanie, że pramaterią ropy była flora i fauna olbrzymich zbiorników wodnych minionych epok geologicznych. Niektórzy utrzymują, że ropa jest jedynie produktem akumulacji węglowodorów występujących w pramaterii a nie produktem jej przemiany (1,2). Temu pogładowi przeczy fakt, że wśród węglowodorów, wydzielonych z żywych organizmów roślinnych i zwierzęcych oraz w substancji organicznej występującej w młodych czwartorzędnych złożach osadowych, nie stwierdzono obecności lekkich węglowodorów (1,3) lub stwierdzono nieznaczne tylko ich ilości (4). 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 (5,6).

Zagadnieniem następnym nierozwiązanych 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 (7), 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 stwierdzone zostało, że pod wpływem działania bakterii potencjał oksydacyjno-redukcyjny środowiska przybiera niskie ujemne wartości co sprzyja powstawaniu

substancji bitumicznych (8). Stwierdzono także, że pewne bakterie posiadają zdolność do syntezy węglowodorów (9). Zdaniem PORFIRIEWA (6), autora paragenetycznego schematu powstawania ropy naftowej i węgla kamiennego, długość okresu działania bakterii jest jednym z istotnych czynników, warunkujących powstanie ropy a nie węgla z tej samej parametrii. Dalsze badania wykazały jednak, że rola bakterii nie może być aż tak wybitna, przede wszystkim dlatego, że ich ilość gwałtownie maleje wraz z głębokością (1). W strefie działania bakterii stwierdzono wprawdzie obecność węglowodorów, ale w tak małych ilościach (1,4), 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 główną rolą bakterii polega na uwolnieniu parametrii od znacznej ilości tlenu, siarki i azotu na drodze biochemicznego rozkładu substancji zawierających owe pierwiastki (10.11).

Według niektórych autorów (10) 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 300 - 400°C), czy też charakterystyczny jest dla niego niskotemperaturowy przebieg reakcji. Ten ostatni pogląd zdecydowanie przeważa a jednym z dowodów ma być obecność substancji rozkładających się w wyższych temperaturach (związki siarki, porfiryny). Dowodu tego nie uznają za wystarczający zwolennicy wysokotemperaturowej genezy ropy naftowej (6) wychodząc z założenia, że substancje te mogły dostać się do ropy już po okresie oddziaływania wysokiej temperatury.

Następne wymagające wyjaśnienia zagadnienie dotyczy chemizmu procesu ropotwórczego oraz problemu migracji czy relokacji praropy w złoża piaskowców lub wapieni i wzajemnego związku między tymi zjawiskami. Wszystkie publikacje dotyczące pierwszego problemu, traktują go w sposób hipoteczny, przy czym obok siebie egzystują hipotezy diametralnie różne. Porfiriew (6) przypisuje dominującą rolę reakcjom hydrogenacji w procesie ropotwórczym, przy czym źródłem, niezbędnego w tej reakcji wodoru, ma być rozkład wody towarzyszącej złożom substan-

cji organicznej. Proces oddziaływania produktów rozkładu wody ma być drugim, obok działalności bakterii, ważnym czynnikiem powstania ropy. W nieobecności wody substancja organiczna ulega karbonizacji w kierunku wytworzenia złóż węgla kamiennego.

Według DOBRIAŃSKIEGO (12,13) 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 powstawania związków organicznych o mniejszej i obok tego - o większej zawartości wodoru niż w substancji wyjściowej.

BROOKS (14) jest zdania, że węglowodory ropy naftowej powstają na drodze katalitycznej polimeryzacji produktów rozkładu kwasów tłuszczowych. Kwasy tłuszczowe mają być jednym z nielicznych składników pramaterii, które nie uległy rozkładowi w wyniku działania bakterii i są źródłem wodoru w procesach ropotwórczych.

Obok tych poglądów istnieje jeszcze szereg innych, które taki czy inny proces chemiczny traktują jako najbardziej istotny. Pojawiają się również publikacje, których autorzy, drogą komplikacji różnych koncepcji, próbują stworzyć pewien ogólny schemat przemian (11,15).

Nie wyjaśnione dotychczas pozostaje również zagadnienie czy podstawowe składniki każdej ropy, jakimi są poszczególne grupy węglodorów i związki niewęglodorowe, powstały w reakcjach przebiegających niezależnie, czy też wiąże je jakaś genetyczna zależność.

Z możliwych genetycznych współzależności grupowych składników rop naftowych zestawiono w tablicy 1 te przemiany na których uzasadnienie można znaleźć w literaturze dane doświadczalne^x).

^x) Nie bierze się tu pod uwagę katalitycznych przemian węglodorów w procentach przemysłowych, realizowanych w warunkach odbiegających znacznie od prawdopodobnych warunków geochemicznych.

Tablica 1

Wzajemne przemiany niektórych składników grupowych rop naftowych

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

Spośród składników niewęglowodorowych największą rolę przypisuje się w procesach genezy ropy naftowej związkom tlenowym w szczególności żywicom. W konsekwencji przedstawianej teorii ENGLERA I HÖFFERA (16) żywice należy uważać za produkty utlenienia węglowodorów ropy naftowej (schemat 1). W przeciwieństwie do tego obecnie przeważa pogląd (17), że substancje żywiczne w ropach stanowią resztę pierwotnej materii, która nie uległa pełnemu procesowi metamorfizmu (schemat 2).

DORIAŃSKI (12) dowodzi, że zawartość żywic w ropie jest tym mniejsza im wyższy jest stopień przeobrażenia ropy. Stwierdza on ponadto (13), że istnieje proporcjonalność między zawartością żywic i węglowodorów aromatycznych w ropach, co ma wskazywać na genetyczny związek między tymi grupami połączeń (schematy 3 i 4). Również

BOGOMOŁOW i PANINA (18) na podstawie swoich doświadczeń dochodzą do wniosku, że węglowodory aromatyczne mogły powstać wyłącznie na drodze destrukcji pramaterii ropy naftowej.

Badając stosunki grupowych składników we frakcjach destylatów 95 - 250° dla 12 różnych rop GALPERN (13) dochodzi do wniosku o istnieniu zależności genetycznej między węglowodorami naftenowymi i aromatycznymi (schemat 5 i 6).

Za prawdopodobieństwem schematów 5 i 6 przemawia stwierdzony przez SMITHA (1) i WASSOJEWICZA (15) fakt, że w młodych czwartorzędowych złożach osadowych egzystują obok siebie węglowodory naftenowe i aromatyczne.

Dobriański (13) rozwijając swoją teorię genezy ropy naftowej na drodze dysproporcjonowania wodoru praropy uważa, że węglowodory naftenowe i ich homologi powstają z węglowodorów aromatycznych przez stopniowe uwodornienie i decyklizację (schemat 5). Na poparcie swoich wywodów przytacza on wyniki badań Groźnieńkiego Instytutu Naftowego - GrozNII (19) dotyczące węglowodorów aromatycznych i naftenowych wydzielonych z wąskich frakcji destylujących w zakresie od 320 - 500°, 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 w drobinie od węglowodorów aromatycznych o trzech pierścieniach,
- 3) węglowodory naftenowe o jednym pierścieniu posiadają średnio o 6,8 atomów węgla więcej w podstawnikach parafinowych w drobinie od węglowodorów aromatycznych o trzech pierścieniach.

Dobriański (13) stwierdza jednak, iż brak dostatecznej ilości danych eksperymentalnych w literaturze nie pozwala na ostateczne wyjaśnienie problemu mechanizmu przemiany. Według Dobriańskiego (13) przemiany genetyczne poszczególnych grup węglowodorów przebiegają według schematu

żywice → węglowodory aromatyczne → węglowodory naftenowe → węglowodory parafinowe

Prawdopodobieństwo schematu 5 potwierdzają również doświadczenia SIERGIEJENKI i GORDASZA (20) polegające na ogrzewaniu węglowodorów aromatycznych w atmosferze azotu w temperaturze 300 - 350° w ciągu 40 godzin w wyniku czego otrzymano znaczną ilość węglowodorów naftenowych oraz aromatycznych o większej ilości pierścieni niż w surowcu.

ROSSINI i MAIR (21) ogłosili dane, z których wynika, że alkilocyklopentany, alkilocykloheksany i alkilobenzyny wydzielone z niskowrzących frakcji ropy wykazują te same prawidłowości w budowie, co przemawia za prawdopodobieństwem schematów 5 i 6. Ci sami autorzy stwierdzili ponadto, że poszczególne węglowodory indywidualne wymienionych grup występują tym liczniej im większą posiadają ilość krótkich podstawników parafinowych, natomiast węglowodory izoparafinowe występują w tym mniejszej ilości im w większym stopniu są rozgałęzione. Skojarzenie tych dwu faktów sugeruje istnienie zależności genetycznej między węglowodorami parafinowymi i naftenowymi. Przy tym mogą być wzięte pod uwagę dwie możliwości: powstanie węglowodorów parafinowych i izoparafinowych w małym stopniu rozgałęzionych przez decyklizację węglowodorów naftenowych o nielicznych długich podstawnikach parafinowych (schemat 7) lub powstanie naftenowych węglowodorów przez cyklizację izoparafinów o wysokim stopniu rozgałęzienia (schemat 8)

KARCEW (22) na podstawie wyników analizy grupowej destylatów do 550° i frakcji benzynowych, pochodzących ze 105 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 i Maira (21) należy przypuszczać, iż proces ten przebiega według schematu 7.

W związku z prowadzonymi w tutejszym laboratorium badaniami rop polskich^{x)} pochodzących z 40 pól nafto-

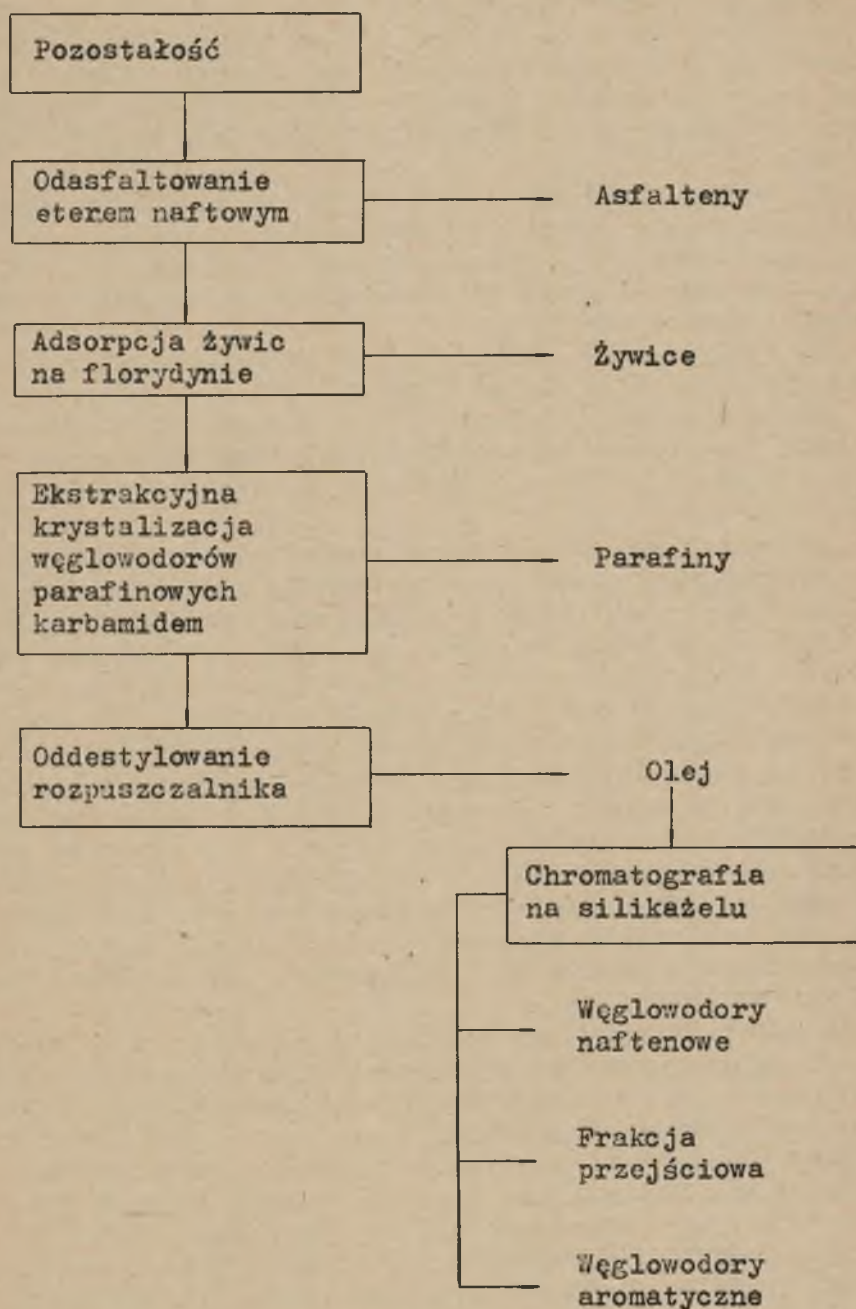
^{x)} Badania rop polskich przeprowadzono w Katedrze Technologii Nafty i Paliw Płynnych Politechniki Śląskiej oraz Pracowni Nr 7 Zakładu Syntezy Organicznej Polskiej Akademii Nauk w Gliwicach.

wych badano niektóre własności i stosunki wzajemne składników grupowych pozostałości destylacyjnych rop, wychodząc z założenia, że dane te mogą przyczynić się do naświetlenia niektórych fragmentów zagadnienia genezy rop naftowych. Zgodnie ze stwierdzonym na podstawie danych statystycznych faktem (12, 13, 27), że ropy zawierają tym większą ilość lekkich frakcji im ze starszej formacji geologicznej pochodzą, należy przyjąć, że ta część ropy, która pozostaje po oddestylowaniu lekkich frakcji, stanowi bardziej pierwotną formę materii, w związku z czym należy ją traktować jako bardziej przydatny niż frakcje benzynowe i naftowe materiał do badań nad genezą ropy naftowej.

Wspomniane ropy pochodzą z następujących formacji geologicznych: oligocenu, eocenu, kredy górnej i dolnej oraz jury. Pozostałości destylacyjne stanowiące 26 - 55% wag. rop otrzymano po odbiorze na aparacie Badgera frakcji wrzącej do temp. 330°C. Część frakcji odbierano pod zmniejszonym ciśnieniem (1-1,5 mm Hg), dzięki czemu temperatura zawartości kotła destylacyjnego nie przekraczała 340°C. W żadnym wypadku nie stwierdzono przy tym objawów rozkładu termicznego pozostałości. Pozostałości badano według schematu podanego na rys. 1. Do odasfaltowania użyto eteru naftowego w ilości 20 obj. na 1 obj. pozostałości. Żywice adsorbowano na florydynie. Składniki olejowe desorbowano z florydyny eterem naftowym. Żywice desorbowano roztworem benzen-etanol (1:1 obj.). Węglowodory parafinowane wydzielono na drodze ekstrakcyjnej krystalizacji karbamidem^{x)} używając metanolu jako aktywatora. Do chromatografii używano żelu krzemionkowego o uziarnieniu 28- 200mesh. Węglowodory naftenowe oraz frakcję przejściową wmywano technicznym pentanem zaś do desorpcji węglowodorów aromatycznych używano mieszaniny benzenu i metalonu. Dla produktów chromatografii oznaczano skład strukturalny metodą n-d-M (24) uwzględniając poprawki związane z obecnością siarki, oznaczonej metodą GROTE-KREKELERA (25). Ciężary drobinowe oznaczano metodą krioskopową w roztworze benzenu.

W tablicach 2 i 3 podano wzajemne stosunki ilościowe między asfaltenami, żywicami, parafiną, węglowodorami

^{x)} Ropy o liczbie porządkowej od 24 do 40 wykazują niską zawartość parafiny - poniżej 1,2% wag. według Holde'go (26) i brak węglowodorów reagujących z korbamidem.



Rys, 1

naftenowymi i aromatycznymi. Frakcje przejściowe, zawierające przeciętnie od 0,9 do 1,3 pierścieni aromatycznych w drobinach, potraktowano jako węglowodory aromatyczne. W rubryce D w tabelicy 2 podano sumę zawartości węglowodorów aromatycznych i frakcji przejściowej w pozostałościach.

Jak wynika z danych w tabelicy 2 i 3, wartości stosunków wagowych węglowodorów naftenowych i aromatycznych oraz aromatycznych i żywic w pozostałościach wszystkich rop, w przeciwieństwie do pozostałych składników, zawierają się w wąskim zakresie.

Dla węglowodorów naftenowych i aromatycznych wartość tego stosunku waha się od 0,92 do 2,14 (wartości krańcowe różnią się około 2-krotnie). W jednym tylko wypadku wartość jest niższa - wynosi 0,74; w dwu jest wyższa - 2,34 i 2,42. Dla 80% rop wartości mieszczą się w granicach 1 do 2.

Podobnie stosunek wagowy węglowodorów aromatycznych do żywic zawarty jest w równie wąskim zakresie od 0,96 do 2,22 (wartości krańcowe różnią się około 2-krotnie). W jednym tylko wypadku wynosi on 3,10. Dla 85% rop wartości tego stosunku mieszczą się w granicach 1 do 2. Natomiast zakres wartości stosunków wagowych pozostałych par składników (z wyjątkiem pary: asfalteny/parafina) jest znacznie większy. Również wartości krańcowe różnią się znacznie, np. 4-krotnie dla stosunku węglowodoru naftenowe - parafina 110-krotnie dla stosunku węglowodoru aromatyczne - asfalteny 180-krotnie dla stosunku węglowodoru naftenowe - asfalteny. Wartości stosunków wagowych asfaltenów i parafiny mieszczą się wprawdzie w wąskim zakresie 0,0 do 1,2 ale wartości krańcowe różnią się 60-krotnie.

Na podstawie tych wyników można przypuszczać, że węglowodory naftenowe i aromatyczne oraz te ostatnie i żywice pozostają ze sobą w zależności genetycznej, która może być wyrażona schematami 5 i 6 oraz 3 i 4 (tabelica 1). Dalszym potwierdzeniem tego przypuszczenia w stosunku do węglowodorów naftenowych i aromatycznych są dane tabelicy 4, w której zestawiono ciężary drobinowe produktów chromatografii oraz tabelicy 5, w której podano zawartość atomów węgla w pierścieniach jako miarę cykliczności poszczególnych frakcji.

Z danych tabelicy 4 wynika, że w przeważającej ilości pozostałości podestylacyjnych do 330°C węglowodory naftenowe posiadają większy ciężar drobinowy od aromatycznych.

Ciężary drobinowe węglowodorów naftenowych, aromatycznych i frakcji przejściowej wydzielonych z pozostałości destylacyjnych rop polskich

L. p. ropy odpo- wiada tabl. 2	Ciężar drobi- nowy węglo- wodorów naftenowych M_n	Ciężar drobi- nowy węglo- wodorów aro- matycznych M_a	$M_n - M_a = \Delta M$	Ciężar drobi- nowy frakcji przejściowej M_p	L. p. ropy odpo- wiada tabl. 2	Ciężar drobi- nowy węglo- wodorów naftenowych M_n	Ciężar drobi- nowy węglo- wodorów aro- matycznych M_a	$M_n - M_a = \Delta M$	Ciężar drobi- nowy frakcji przejściowej M_p
1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
1	395	370	25	—	21	430	361	69	388
2	367	310	57	426	22*	604	568	36	491
3	305	317	68	404	23	433	385	48	436
4	412	420	—8	421	24	476	374	102	484
5	384	400	16	—	25	510	470	40	455
6	381	381	0	—	26	454	450	4	480
7	451	381	70	—	27	476	372	104	458
8	495	411	84	—	28*	498	770	—272	550
9	371	369	2	404	29*	558	780	—222	530
10	415	376	39	468	30	472	461	11	418
11	383	333	50	361	31	475	354	21	404
12	444	393	47	422	32	469	392	77	446
13	460	364	96	474	33	407	351	56	450
14	391	401	—10	357	34	435	453	—18	392
15	493	433	60	451	35	459	378	81	480
16	365	348	17	446	36	437	394	43	397
17	397	343	54	514	37	406	369	37	444
18	428	397	31	430	38	447	375	72	379
19*	502	792	—290	520	39	467	442	25	388
20	433	468	—35	444	40	432	446	—14	453

*) pozostałości destylacyjne po odbiorze frakcji wrzącej do 430°C.

Tablica 5

Cykliczność węglowodorów naftenowych, aromatycznych i frakcji przejściowej wydzielonych z pozostałości destylacyjnych rop polskich

L. p. ropy odpowiada tabl. 2	Zawartość atomów węgla w pierścieniach C _R (% wag)			L. p. ropy odpowiada tabl. 2	Zawartość atomów węgla w pierścieniach C _R (% wag)		
	węglowodory nafto- nowe	węglowodory aroma- tyczne	frakcja przej- ściowa		węglowodory nafto- nowe	węglowodory aroma- tyczne	frakcja przej- ściowa
1	2	3	4	1	2	3	4
1	38,7	60,2	—	21	43,2	68,7	47,7
2	40,1	71,6	40,7	22*	34,0	65,7	53,0
3	43,3	71,8	43,0	23	36,2	65,5	45,0
4	38,0	64,9	46,0	24	35,7	66,5	47,6
5	36,1	59,5	—	25	36,0	63,8	47,1
6	36,7	63,2	—	26	36,7	62,7	45,8
7	40,6	59,6	—	27	35,7	76,2	44,2
8	37,9	67,5	—	28*	27,5	67,8	48,3
9	43,5	67,1	44,6	29*	35,8	63,0	47,1
10	38,6	72,6	44,9	30	39,0	61,6	50,9
11	42,4	64,5	—	31	40,4	72,0	56,5
12	36,0	64,9	44,4	32	41,9	68,3	45,7
13	40,5	72,8	40,4	33	39,9	70,9	46,0
14	43,2	56,3	50,8	34	40,6	61,0	53,0
15	33,6	60,1	40,5	35	40,2	62,6	44,5
16	39,1	71,5	39,9	36	45,0	67,6	56,2
17	36,3	67,9	37,6	37	42,8	64,1	47,9
18	36,8	66,6	45,7	38	45,7	64,6	57,2
19*	39,0	52,0	45,1	39	41,9	64,6	66,0
20	36,9	65,9	43,3	40	47,2	62,9	45,3
Średnio					39,1	65,5	47,1

* pozostałości destylacyjne po odbiorze frakcji wrzącej do 430°C.

Różnica ciężarów ΔM wykazuje wartość dodatnią od 2 do 104 (średnio $\Delta M = 50$) w 31 wypadkach, tj. dla 77% rop. Natomiast z tablicy 5 wynika, że dla wszystkich 40 rop węglowodory naftenowe posiadają znacznie niższą cykliczność od aromatycznych.

Wydzielone z pozostałości destylacyjnych poszczególnych rop węglowodory naftenowe o ciężarach drobinowych od 357 do 510 posiadają przeciętnie od 2,1 do 3,1 pierścieni naftenowych w drobinach, oraz od 52,8% do 66,4% wag. atomów węgla w podstawnikach parafinowych (średnio 60,2% wag.). Zawartości pierścieni aromatycznych nie wykazują. Należy zwrócić uwagę na możliwość występowania w tej frakcji węglowodorów izoparafinowych o wysokim stopniu rozgałęzienia, a więc nie dających się wydzielić drogą ekstrakcyjnej krystalizacji karbamidem. W związku z wynikami badań Amerykańskiego Instytutu Naftowego nad składem chemicznym rop (21), można sądzić, iż prawdopodobieństwo występowania tych węglowodorów w większych ilościach jest jednak bardzo małe.

Frakcje przejściowe o ciężarach drobinowych od 357 do 514 posiadają przeciętnie od 0,9 do 1,3 pierścieni aromatycznych w drobinie, od 1,7 do 2,6 pierścieni naftenowych oraz od 42,8% do 62,4% wag. atomów węgla w podstawnikach parafinowych (średnio 52,9% wag.).

Węglowodory aromatyczne wykazują ciężary drobinowe od 310 do 470 i posiadają przeciętnie od 1,6 do 3,1 pierścieni aromatycznych, od 1,2 do 2,5 pierścieni naftenowych, od 23,8% do 43,7% wag. atomów węgla w podstawnikach parafinowych (średnio 34,1% wag.).

Reasumując te dane ilość atomów węgla w pierścieniach wynosi średnio 39,1% wag. dla węglowodorów naftenowych i 65,5% wag. dla aromatycznych. Zawartość atomów węgla w pierścieniach dla frakcji przejściowej wykazuje wartości pośrednie.

Fakt ten można interpretować zgodnie z Dobriańskim (13) w ten sposób, że węglowodory naftenowe powstały z aromatycznych przez częściową deacyklizację i uwodornienie. Jednak również reakcja odwrotna może być brana pod uwagę.

Powyższe prawidłowości w składzie grupowym rop polskich wyraźnie potwierdzają istnienie zależności genetycznej między węglowodorami aromatycznymi i naftenowymi, nie decydują jednak o kierunku przemiany. Wskazują one również na współzależność genetyczną węglowodorów aromatycznych i żywie.

LITERATURA

1. P.V.Smith - Fourth World Petroleum Congress. Carlo Colombo Pub., Rome, Section I, 360, (1955).
2. W.A.Uspienskiy, A.S.Czernyszewa, J.A.Mandrykina - Izwiestia AN SSSR, seria geol., Nr 5, (1949).
3. W.W.Weber - XX Międzynarodnyj Geologiczeskiy Kongress, Materiały po Geologii Niefti. Gostoptiechizdat, Moskwa, 7, (1958).
4. A.W.Topczijew, W.A.Sokołow - Ibid., 101.
5. G.Standnikoff - Erdöl und Kohle, Nr 8, 509, (1958).
6. W.B.Porfiriew - XX Międzynarodnyj Geol. Kongress. Materiały po geologii niefti. Gostoptiechizdat, Moskwa, 139, (1958).
7. C.E.Zo Bell, D.Q.Anderson - Bull.Am.Assoc. Petroleum Geol., 20, 258 (1936).
8. Dokład Orgkomiteta Akademii Nauk SSSR po organizacji dyskusji, poswiaszczennej problemie proischożdienia niefti. Gostoptiechizdat, Moskwa, 13. (1958).
9. R.W.Stone, C.E.Zo Bell - Ind.Eng.Chem., 44, 2564, (1952).
10. B.T.Brooks, S.S.Kurtz, C.E.Boord, L.Schmerling - The Chemistry of Petroleum Hydrocarbons. Reinhold Pub.Corporation, N.York, 83, (1954).
11. H.M.Smith, H.N.Dunning, H.T.Rall, J.S.Ball - Paper presented to a Session on Fundamental Resaerch during the 24th Midycar Meeting of the Am. Petroleum Institute s Division of Refining. N.York, May 29 (1959).
12. A.F.Dobri'anskiy, P.F.Andrejew, A.I.Bogomołow - Geochemiczeskiy sbornik No 5. Trudy wsiesojuznogo Nieftianogo Nauczno-Issledowatielskogo Geologorazwiedocznogo Instituta, Leningrad, 12, (1958).
13. A.F.Dobrianskiy, - Geochemia niefti. Gostoptiechizdat, Moskwa (1948).
14. B.T.Brooks - Ind.Eng.Chem., 44, 2570, (1952).
15. N.B.Wassojewicz - XX Międz.Geol.Kongress, Materiały po geologii niefti, Gostoptiechizdat, Moskwa, 113, (1958).

16. C.Engler, H.Höfer, Das Erdöl, Leipzig 1909.
17. A.K.Kotina - Ob usłowijach obrazowanija niefti. Trudy WNIGRI, Leningrad, 147, (1955).
18. A.I.Bogomołow, K.I.Panina - Gieochemiczeskij sbornik No 5. Trudy WNIGRI, Leningrad, 175, (1958).
19. Chemiczeskij sostaw nieftiej i nieftianych produktow, Trudy GroźNII, Moskwa, 230, (1935).
20. S.G.Siergiejenko, J.G.Gordasz - Trudy Instituta Niefti Akademii Nauk SSSR, Moskwa, 12, 88, (1958).
21. F.D.Rossini, B.J.Mair - Fifth World Petroleum Congress, N.York, Section V, paper 18 (1959).
22. A.A.Karcew - Nieft i gaz, Izwiestia.Wysshich Uczebnych Zawiedienij, 8,3, (1959).
23. W.Kisielow - Nafta 7/8, 191, (1959).
24. K.van Nes, H.A.van Westen - Aspects of the Constitution of Mineral Oils, Elsevier Publ. Company, Inc., Amsterdam, N.York (1951).
25. Erdöl u.Kohle, 5, 329, (1959).
26. Polskie Normy - PN - C - 04109.
27. J.G.Mc Nab, P.V.Smith, R.L.Betts - Ind. Eng. Chem. 44, No 11, (1952).

Резюме

О некоторых закономерностях в групповом составе перегоночных остатков польских нефтей

На основании группового анализа перегоночных остатков (былие 330°C) 40 польских нефтей установлено, что для 85 % исследованных нефтей процентные соотношения содержания нафтеновых и ароматических углеводородов а также ароматических углеводородов и смол содержатся в пределе от 1 до 2. Подобной закономерности не наблюдается для соотношений процентных содержаний указанных соединений к другим групповым компонентам равно как и для соотношений других групповых компонентов между собой. Для всех 40 нефтей установлено, что при несколько высших молекулярных весах нафтеновые углеводороды содержат в среднем на 26,4 % вес. меньше углеводородных атомов в ядрах чем ароматические углеводороды.

Эти данные свидетельствуют о существовании определенной генетической зависимости между нафтеновыми и ароматическими углеводородами и указывают на возможность существования генетической закономерности между ароматическими углеводородами и смолами.

Кафедра Технологии Нефти и Жидкого Топлива Силезского Политехнического Института Гливице (Польша).

Summary

Some Regularities in Group Composition of Residua from Polish crude oils

Weight quotients of naphthenic and aromatic hydrocarbons contents as well as aromatic hydrocarbons and resins contents from the residua of 85 % Polish crude oils are contained within the range from 1 to 2. Weight quotients of the aforesaid compounds and those of the other group as well as mutual relations of the remaining group components do not show similar regularity.

It was ascertained, moreover, for all of the 40 crude oils that naphthenic hydrocarbons show a somewhat higher molecular weight and a carbon atom content in their rings lower on the average by 26,4 weight per cent than aromatic hydrocarbons.

These data point to the existence of a distinct genetic interdependence between naphthenic and aromatic hydrocarbons and show that genetic dependence between aromatic hydrocarbons and resins probably exists. Department of Petroleum and Liquid Fuel Technology, Silesian Technical University, Gliwice.