

С. М. ГРИГОРЬЕВ

О ГЕНЕТИЧЕСКОЙ КЛАССИФИКАЦИИ КАУСТОБИОЛИТОВ

(Представлено академиком Н. П. Чижевским 30 IX 1947)

До сих пор при разработке классификационных систем каустобиолитов по элементарному составу пользовались анализами, выраженными в обычных весовых процентах (1). Нами сделан опыт классификации горючих по элементарному составу, выраженному в атомных процентах. Пересчет свыше 2500 анализов различных горючих и нанесение полученных данных на тройную диаграмму составов по углероду, водороду и кислороду, в отличие от известных непрерывных рядов, карбонизации — к углям и гидрирования — к нефтям (2) дало не ряды, а компактные, стоящие друг от друга группы анализов, соответствующих отдельным классам.

Рассмотрение характера группирования анализов позволяет по-новому осветить вопросы о том, из какого исходного вещества произошли и какими химическими превращениями пришли те или иные каустобиолиты из одного и того же первичного материнского вещества к виду, в котором они находятся теперь.

При исследовании химических превращений в процессе генезиса каустобиолитов мы исходили из того, что первичным материнским веществом всех классов каустобиолитов является углевод, образующийся при фотосинтезе на хлорофильном зерне по уравнению $n 6CO_2 + n 6H_2O \rightarrow n C_6H_{12}O_6 + n 6O_2$ и изменения которого еще при жизни растений дают целлюлозу, лигнин, смолы и другие растительные вещества, обычно рассматривающиеся как исходные вещества. Известно, что в процессе генезиса углей исходное вещество теряет почти весь кислород и водород, а при генезисе нефтей теряется главным образом кислород. Известно также, что в месторождениях каустобиолитов наблюдается присутствие двуокиси углерода и метана.

В соответствии с этими фактами мы предположили, что процесс генезиса каустобиолитов происходит без присоединения кислорода или водорода, а заключается в постепенном отщеплении от исходного сырья и промежуточных продуктов части вещества в виде молекул: CO_2 , H_2O и CH_4 . С целью проверки этого допущения расчетным путем были прослежены изменения состава остатков углевода $C_6H_{12}O_6$, а значит, и любого углевода с кратным числом атомов, при отщеплении от него указанных выше простейших молекул.

Оказалось, что остатки от углевода при отщеплении молекул воды ложатся на линию, началом которой является точка состава H_2O и концом — точка чистого углерода. Линии, на которые ложатся остатки от любых других органических соединений, при постепенной потере H_2O , пучком сходятся в точке H_2O . Эти линии в дальнейшем мы называем линиями дегидратации.

Если от углевода отнимать молекулы CO_2 , то составы остатков также образуют линию; началом ее является состав CO_2 , а концом CH_4 . Линии, на которые ложатся составы остатков от веществ, теряющих CO_2 , пучком сходятся в точке CO_2 и называются нами далее линиями декарбонизации. Аналогично, из точки CH_4 может быть проведен пучок линий деметанизации.

В нижней части приведенной диаграммы нанесен треугольник, образованный и разбитый на клетки линиями дегидратации и декарбонизации углевода $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ и его остатков. Оказалось, что анализы

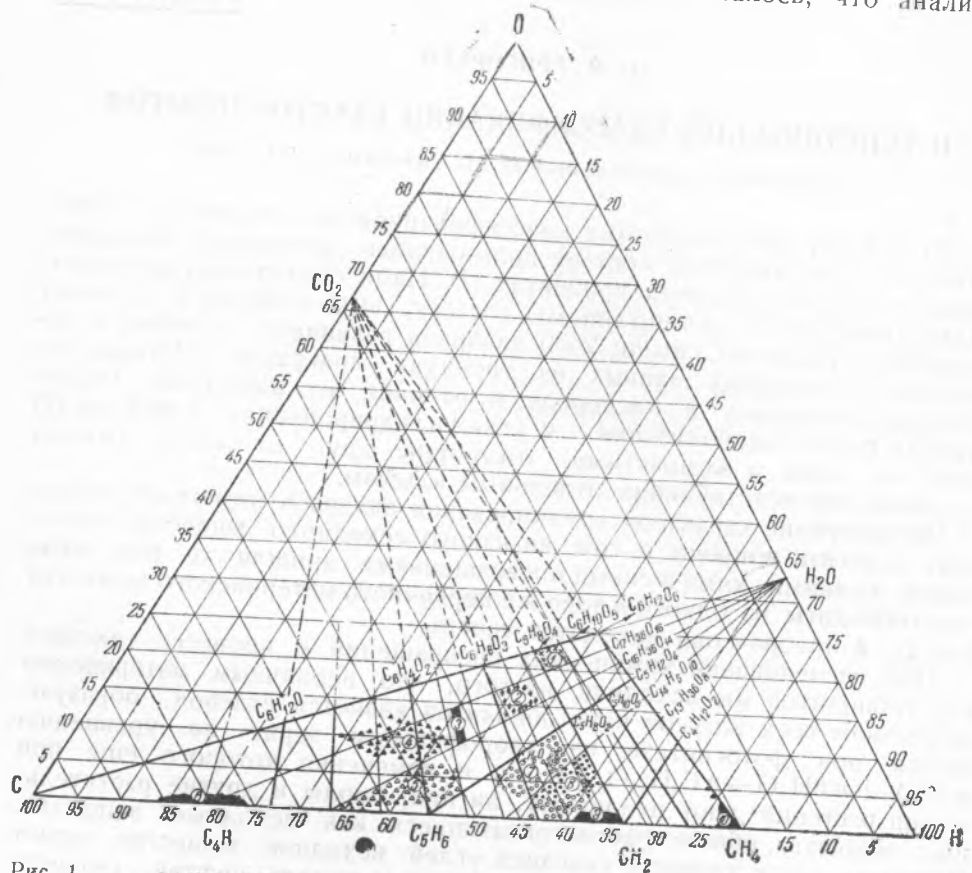


Рис. 1. ———— линии дегидратации, ———— линии декарбонизации. 1 — растительность, 2 — торфы, 3 — лигниты, 4 — бурые угли, 5 — каменные угли, 6 — антрациты, 7 — сланцы и сапропелиты, 8 — сланцы и ископаемые смолы, 9 — нефти, 10 — природные газы

каустобиолитов всех классов помещаются в пределах этого треугольника и закономерно размещаются в его клетках. Линии дегидратации, проведенные через остатки углерода после отщепления первой и второй молекул CO_2 , т. е. через составы $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}_4$ и $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{O}_2$, делят каустобиолиты на „гумусовые“, „сапропелитовые“ и естественные газы.

Более тонкое разделение этих основных видов каустобиолитов на классы производится, если площади, занимаемые ими, поделить по тому же принципу на три части линиями дегидратации.

Как видно из график (рис. 1), такими линиями четко разделяются „гумусовые“ горючие на первую полосу, включающую растительность, вторую — торф, лигниты, бурые угли и антрациты, и третью — каменные угли. „Сапропелитовые“ горючие тем же путем делятся на сланцы и сапропелиты, сланцы и богхеды, ископаемые смолы и нефти.

Линиями декарбонизации разделяются на классы горючие, лежащие между двумя соседними линиями дегидратации. Таким образом, каждый класс горючих занимает на диаграмме свой четырехугольник.

Разрывы между отдельными классами свидетельствуют о том, что отщепление каждого последующего атома кислорода как с молекулой воды, так и с молекулой CO_2 требует новых условий, отличающихся от условий, обеспечивавших отщепление предыдущего атома кислорода. Поэтому процесс изменений каустобиолитов в пределах одного класса идет постепенно и заключается только в том, что все больший и больший процент молекул претерпевает одно и то же превращение.

Переход же в другой класс может начаться только после того, как закончатся превращения, возможные в данных условиях, и создадутся новые, способные вызвать начало качественно нового отщепления следующего атома кислорода. Так как процесс превращения, судя по тепловым балансам, является экзотермическим, то начавшийся процесс ускоряется за счет повышения температуры. Этим обеспечивается скачкообразное, неравномерное течение общего процесса генезиса каустобиолитов.

Количественные соотношения площадей, заполненных классами каустобиолитов, и не занятых ими промежутков могут быть удовлетворительно объяснены, если считать, что каждый переход в новый класс каустобиолитов заключается в том, что от трех молекул горючего предыдущего класса отщепляется одна молекула H_2O или CO_2 , а остатки конденсируются в одну молекулу каустобиолита нового класса.

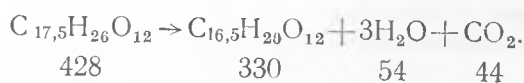
Наименьшие кратные эмпирических формул, отвечающих местам пересечения генетических линий, ограничивающих классы каустобиолитов, подсчитаны нами и приводятся в табл. 1, в которой приведены также средние эмпирические формулы, соответствующие соотношению атомов С, Н и О в молекулах горючих различных классов.

Таблица 1

Эмпирические формулы, ограничивающие на диаграммах площади, занимаемые различными классами горючих

| Наименование | Формулы граничных составов классов горючих веществ | | | | Средние формулы классов горючих |
|--------------------------------|--|--|---|---|--|
| Растительность | $\text{C}_{18}\text{H}_{25}\text{O}_{14}$ | $\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{O}_{12}$ | $\text{C}_{17}\text{H}_{28}\text{O}_{12}$ | $\text{C}_{17}\text{H}_{24}\text{O}_{10}$ | $\text{C}_{17,5}\text{H}_{26}\text{O}_{12}$ |
| Торфы | $\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{O}_9$ | $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{O}_7$ | $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_7$ | $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_5$ | $\text{C}_{16,5}\text{H}_{20}\text{O}_7$ |
| Лигниты | $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{O}_{5,5}$ | $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{O}_{3,5}$ | — | — | $\text{C}_{16,5}\text{H}_{15}\text{O}_{4,5}$ |
| Бурые угли | $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_3$ | $\text{C}_{17}\text{H}_{10}\text{O}_3$ | $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_3$ | $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_2$ | $\text{C}_{16,5}\text{H}_{13}\text{O}_3$ |
| Каменные угли | $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_3$ | C_{16}H_8 | $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}$ | $\text{C}_{15}\text{H}_{12}$ | $\text{C}_{15,5}\text{H}_{13}\text{O}$ |
| Антрациты | $\text{C}_{16,5}\text{H}_6\text{O}_{0,25}$ | $\text{C}_{17,5}\text{H}_2\text{O}_{0,25}$ | — | — | $\text{C}_{17}\text{H}_4\text{O}_{0,25}$ |
| Сланцы и сапропелиты | $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}_5$ | $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_2$ | $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_3$ | $\text{C}_{14}\text{H}_{16}$ | $\text{C}_{14,5}\text{H}_{19}\text{O}_{2,5}$ |
| Сланцы и богхеды | $\text{C}_{14}\text{H}_{21}\text{O}_4$ | $\text{C}_{14}\text{H}_{18}$ | $\text{C}_{13}\text{H}_{24}\text{O}_2$ | $\text{C}_{13}\text{H}_{20}$ | $\text{C}_{13,5}\text{H}_{22,5}\text{O}_{1,5}$ |
| Нефти | $\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{O}$ | $\text{C}_{13}\text{H}_{20}$ | $\text{C}_{13}\text{H}_{24}\text{O}$ | $\text{C}_{12}\text{H}_{21}$ | $\text{C}_{12,5}\text{H}_{22,25}\text{C}_0$ |

На основе средних формул, относительных положений площадок, занимаемых отдельными классами горючих, и предлагаемого представления о существовании химических превращений при переходе одного горючего в другое, могут быть составлены уравнения, а следовательно, составлены материальные и тепловые балансы процессов превращений, например переход растительности среднего состава в торф среднего состава выразится уравнением:



При этом выход торфа от растительности составит: $\frac{330}{428} \cdot 100 = 77,1\%$; выход $H_2O = \frac{54}{428} \cdot 100 = 12,6\%$; выход $CO_2 = \frac{44}{428} \cdot 100 = 10,3\%$.

В табл. 2 даны наименования некоторых из возможных переходов одних горючих в другие, уравнения таких переходов и материальные балансы их.

Таблица 2
Теоретические выходы продуктов превращения одних классов горючих веществ в другие

| Наименование и уравнения процессов превращения | Выходы в весовых процентах | | | | | | | |
|---|----------------------------|------------------|-----------------|-----------------|----------------------------|------------------|-----------------|-----------------|
| | от предыдущей стадии | | | | от исходной растительности | | | |
| | горю- чее | H ₂ O | CO ₂ | CH ₄ | горю- чее | H ₂ O | CO ₂ | CH ₄ |
| Превращение растительности в торф $C_{17,5}H_{26}O_{12} \rightarrow C_{16,5}H_{20}O_7 + 3H_2O + CO_2$ | 77,1 | 12,6 | 10,3 | 0 | 77,1 | 12,6 | 10,3 | 0 |
| Превращение торфа в лигнит $C_{16,5}H_{20}O \rightarrow C_{16,5}H_{15}O_{4,5} + 2,5H_2O$ | 88,0 | 12,0 | 0 | 0 | 66,6 | 23,1 | 10,3 | 0 |
| Превращение лигнита в бурые угли $C_{16,5}H_{15}C_{4,5} \rightarrow C_{16,5}H_{13}O_3 + 1,5H_2O$ | 90,5 | 9,5 | 0 | 0 | 60,3 | 29,4 | 10,3 | 0 |
| Превращение бурого угля в каменный уголь $4C_{16,5}H_{13}O_3 \rightarrow C_{62}H_{52}O_6 + 3CO_2$ | 87,2 | 0 | 12,8 | 0 | 52,6 | 29,4 | 18,0 | 0 |
| Превращение каменного угля в антрацит $C_{62}H_{52}O_6 \rightarrow C_{32}H_{11}O + 9CH_4 + CO_2 + H_2O$ | 77,1 | 2 | 4,9 | 16,0 | 40,5 | 30,6 | 20,5 | 8,4 |
| Превращение растительности в сланцы $C_{17,5}H_{26}O_{12} \rightarrow C_{13,5}H_{22}O_2 + 4CO_2 + 2H_2O$ | 60,6 | 8,4 | 41,0 | 0 | 60,6 | 8,4 | 41,0 | 0 |
| Превращение сланцев в нефть $C_{13,5}H_{22}O_2 \rightarrow C_{12,5}H_{22} + CO_2$ | 79,6 | 0 | 20,4 | 0 | 40,3 | 8,4 | 51,3 | 0 |
| Превращение углевода в метан $C_6H_{12}O_6 \rightarrow 3CH_4 + 3CO_2$ | 26,7 | 0 | 73,3 | 0 | 26,7 | — | 73,3 | 0 |

Таким образом, выход углей от исходного растительного материала равен 40% и равен выходу нефти от того же исходного сырья. Побочными же продуктами в первом случае являются главным образом вода и в меньшей степени CO_2 и CH_4 , тогда как в случае превращения в нефть побочными продуктами является преимущественно двуокись углерода. На основе приведенных данных могут быть подсчитаны также тепловые балансы процессов превращений. Закономерности размещения анализов на графиках позволяют изучать изменения технологических свойств горючих (выходы и состав летучих веществ, теплоты горения и др.) при прослеживании этих свойств по генетическим линиям.

Энергетический институт
им. Г. М. Кржижановского
Академии Наук СССР

Поступило
30 IX 1947

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Крейлен, Основные направления химии и систематики углей. 1938.
² А. Ф. Добрянский, ЖПХ, 13, в. 3 (1940).