Доклады Академии наук СССР
1955. Том 103, № 4

ГЕОХИМИЯ

Академик С. И. МИРОНОВ, Г. Д. ГАЛЬПЕРН и Ю. А. КОЛБАНОВСКИЙ

О ТЕМПЕРАТУРАХ ОБРАЗОВАНИЯ И ПРЕВРАЩЕНИЯ НЕФТИ

Одним из важных факторов процесса происхождения нефти и ее эволюции является температура. В 1946 г. А. В. Фрост впервые предложил рассматривать некоторые компоненты нефти, такие, как метилциклопентан и циклогексан, как равновесную смесь ([1]). При этом А. В. Фрост предполагал, что равновесие достигается при сравнительно низких температурах под действием природных алюмосиликатных катализаторов — глинистых минералов, содержащих окись кремния, окись алюминия и воду. Рассчитанная равновесная температура является максимальной для

Таблица 1

Нефть	Равновесные температуры I	II	III	IV	средн.	Лит. источник	Нефть	Равновесные температуры I	II	III	IV	средн.	Лит. источник
Казанбулакская I	30	—	—	—	30	(*)	Oklahoma	105	—	—	—	105	(13)
Сураханская I	100	—**	—12	—	45	(*)	Conroe Texas	110	—	—	—	110	(14)
Бакинская *	70	—	—	—	70	(*)	Saxet	70	240	140	—5	110	(12)
Сураханская (обыкн.)	105	—	50	90***	75	(*)	Bradford Pa.	120	—	—	—	120	(14)
Грозненская	110	—	—	—	110	(*)	Greendale Mich	120	—	—	—	120	(14)
Сураханская 6-й пласт	110	—	—	—	110	(10)	Wade Sity	90	265	85	—170***	145	(12)
							Ponca City	155	—	—	—	155	(14)
							Tom O'Cannor	100	260	260	45	165	(12)
Небитдагская	135	225	200	0	140		Hastings	95	240	385	—10	175	(12)
Ромашкинская	210	210	100	120	165		Segno	105	250	315	145	180	(12)
Карачухурская	90	280	1075***	150	170	(11)	Midway Calif.	180	—	—	—	180	(14)
Косчагыльская	115	225	—70***	—	170	(*)	East Texas	200	—	—	—	200	(14)
Сураханская II	100	180	315	180	195	(*)	Conroe	100	230	435	110	220	(12)
Майкопская	210	—	—	—	210	(*)	Winkler	225	—	—	—	225	(14)
Казанбулакская II	130	—**	325	340	265	(*)	Coalinga	160	345	390	105	250	(12)
							Old Ocean	110	300	355	235	250	(12)
Туймазинская (девонская)	200	290	955***	375	290	(*)	Jennings	110	350	410	175	255	(12)
							KMA Strawn	180	340	490	175	295	(12)

Исследованные системы: I — циклогексан — метилциклопентан; II — метилциклогексан — этилциклопентан; III — *н*-гексан — 2-метилпентан, 3-метилпентан, 2,2-диметилбутан, 2,3-диметилбутан; IV — *н*-гептан — 2,2-диметилпентан, 2,4-диметилпентан, 2,3-диметилпентан, 2-метилгексан, 3-метилгексан, 3,3-диметилпентан, 2,2,3-триметилбутан, 3-этилпентан.

* Эта и некоторые другие нефти фигурировали в работе ([1]), однако нам пришлось пересчитать эти данные по уравнению, имеющемуся в более поздней работе того же автора ([3]).

** В этих нефтях этилциклопентан обнаружен только качественно, что объясняется весьма малым содержанием его в исследованных фракциях. Отметим, что малое содержание этилциклопентана соответствует низким температурам.

*** Эти цифры не учитываются нами при расчете средних температур как заведомо нереальные даже при поправке ±50°. Число неучтенных температур составляет 6% от общего числа рассчитанных значений. Эти явно ошибочные температуры, по всей вероятности, связаны с неточностью анализа. Так, например, можно полагать, что в карачухурской и туймазинской нефтях неполно определены изомерные гексаны. Для остальных семнадцати нефтей, фигурирующих в этом столбце, 2,2-диметилбутана всегда значительно меньше, чем 2,3-диметилбутана, что объясняется сравнительной трудностью образования четвертичного атома углерода. Только в этих двух нефтях содержание 2,3-диметилбутана меньше, чем 2,2-диметилбутана.

рассматриваемой системы. Это связано с тем, что смесь, принимаемая нами за равновесную, может быть получена при более низких температурах, например, за счет ферментативных или радиационных процессов.

В 1946 г. расчет равновесных температур ввиду отсутствия экспериментальных данных мог быть выполнен лишь для небольшого числа нефтей и только для одной пары углеводородов. В настоящее время легкие фракции нефтей изучены более подробно, так что имеется возможность сделать расчеты равновесной температуры для большого числа нефтей и по ряду компонентов. При этом мы, так же как и А. В. Фрост, считали, что реакция происходит в жидкой фазе как вследствие высокого давления в пластах, так и вследствие возможности капиллярной конденсации в порах пород *. Расчет температур производился по приближенным формулам. Для многокомпонентных систем — парафинов C_6 и C_7 — расчет производился с учетом доли каждого изомера в смеси изосоединений. Расчет для парафинов C_8 нами не проводился ввиду сравнительно малой надежности определения большого числа изомеров, присутствующих в этой фракции.

В табл. 1 приводятся рассчитанные нами равновесные температуры. Необходимые комментарии излагаются в соответствующих примечаниях к таблице.

Рассчитанная средняя температура для всех тридцати двух нефтей равна приблизительно 170°. Нужно подчеркнуть, что эта цифра получена нами из большого числа определений (около 80) и потому достаточно надежно определяет порядок температур. В соответствии с изложенным мы имеем основания полагать, что в процессах образования и превращения исследованные нефти подвергались воздействию температур в среднем 170°.

Институт нефти
Академии наук СССР

Поступило
16 IV 1955

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] А. В. Фрост, Нефт. хоз., № 3—4, 36 (1946). [2] М. А. Капелюшников, ДАН, 99, 1077 (1954). [3] В. В. Коробов, А. В. Фрост, Свободные энергии органических соединений, М., 1950. [4] Г. Д. Гальперн, М. В. Шишкина, М. И. Шецко, Тр. Всесоюзн. совещ. по хим. и переработке нефти, Баку, 1953. [5] Сборн. Химический состав нефтей и нефтепродуктов, М., 1935. [6] Б. А. Казанский, А. Ф. Платэ и др., Изв. АН СССР, ОХН, № 2, 266 (1954). [7] Б. А. Казанский, Г. С. Ландсберг и др., Изв. АН СССР, ОХН, № 2, 278 (1954). [8] Б. А. Казанский, Г. С. Ландсберг и др., Изв. АН СССР, ОХН, № 3, 456 (1954). [9] Б. А. Казанский, Г. С. Ландсберг и др., Изв. АН СССР, ОХН, № 5, 865 (1954). [10] П. С. Панютин, Е. И. Фирсанова, Химия тверд. топл., 6, 801 (1935). [11] Б. А. Казанский, Г. С. Ландсберг и др., Изв. АН СССР, ОХН, № 6, 1053 (1954). [12] A. M. Gooding, N. G. Adams, H. T. Rall, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 18, 2 (1946). [13] E. W. Wajhburn, I. U. Bruun, M. M. Hick, J. Res. Nat. Bur. Stand., No. 2, 467 (1929), (цит. по [1]). [14] A. F. Forziati, C. A. Willingham, B. Y. Mair, F. D. Rossini, J. Res. Nat. Bur. Stand., 38, 11 (1944).

* В последнее время М. А. Капелюшниковым [2] развиты представления о возможности перехода нефти под давлением углеводородных газов в газовую фазу. Однако и в этом случае мы не делаем ошибки, производя расчет для жидкой фазы, так как рассматриваемые нами превращения в газовой фазе без катализатора не происходят, а адсорбированное состояние можно отнести к конденсированной фазе.