

PORFIRYNY, WANAD I NIKIEL W POLSKICH ROPACH

UKD 552.578.2:550.42:547.979.733+546.881+546.74:551.736.3/781.5(438)

Badania zawartości porfiryn oraz wanadu i niklu mają znaczenie zarówno w związku z zagadnieniem genezy rop naftowych, jak też technologii przeróbki rop, dla której ważne jest wyjaśnienie roli porfiryn jako nośnika substancji nieorganicznych. Zagadnienie porfiryn w polskich ropach naftowych nie było dotychczas rozpatrywane, oprócz wzmianki w pracy Treibsa (3) o występowaniu ich w niektórych ropach

podkarpackich. Dlatego też celem niniejszej pracy jest uzupełnienie badań nad charakterystyką krajowych rop naftowych w dziedzinie poznania kompleksów porfiryńowych*.

* Systematyczne badania nad charakterystyką polskich rop naftowych prowadzone są w Katedrze Technologii Nafty i Paliw Płynnych Politechniki Śląskiej i Pracowni Petrochemicznej Instytutu Chemii Organicznej PAN w Gliwicach.

Tabela I

OGÓLNA CHARAKTERYSTYKA GEOLOGICZNA POLSKICH PÓL NAFTOWYCH
 (Z KTÓRYCH POBRANO PRÓBKI ROP)

Era	Paleozoiczna		Mezozoiczna		Kenozoiczna	
Okres	Perm	Jura	Kreda		Trzeciorzęd	
Podokres	Perm górny (cechsztyń) Nr pr. 50*	Jura górna Nr pr. 39, 40, 62	Kreda dolna Nr pr. 29 a) warstwy ligockie Nr pr. 13, 18, 27 b) piaskowiec węglowicki Nr pr. 38	Kreda górna a) piaskowiec czarnorzecki Nr pr. 2, 15, 17, 21, 42, 54, 61 b) piaskowiec inoceramowy Nr pr. 44, 56	Paleocen (trzeciorzęd starszy)	
Epoka					Eocen a) piaskowiec ciężkowicki Nr pr. 5, 6, 9, 10, 25, 26, 31, 33, 36, 37, 43, 45, 46, 47, 48, 52 b) łupki menilitowe Nr pr. 7, 8, 14 c) piaskowiec cergowski Nr pr. 11, 24, 28	Oligocen a) warstwy krośnieńskie Nr pr. 1, 19, 22, 23, 30, 32, 34, 35, 49, 55, 57, 59, 60

Ponadtoropy polskie są wydobywane z formacji geologicznych umieszczonych:

1. Piaskowiec czarnorzecki, eocen podmenilitowy, kreda dolna Nr pr. 4
2. Piaskowiec ciężkowicki, piaskowiec czarnorzecki, kreda górna Nr pr. 3
3. Piaskowiec ciężkowicki, piaskowiec łstebniański, kreda górna Nr pr. 16
4. Piaskowiec ciężkowicki, warstwy inoceramowe, kreda górna Nr pr. 41
5. Piaskowiec hieroglifowy, eocen, warstwy inoceramowe, kreda górna Nr pr. 58
6. Warstwy krośnieńskie, oligocen, kreda górna Nr pr. 20
7. Warstwy menilitowe, piaskowiec kłiwski, eocen ((oligocen) Nr pr. 12, 51, 58

* Nr pr. odpowiada numeracji i nazwom próbek rop naftowych zestawionych w tab. II i III,

Tabela II

CZEŚĆ DOŚWIADCZALNA

WARTOŚCI DŁUGOŚCI FAL ODPOWIADAJĄCE
OTRZYMANYM MAKSYMUM ABSORPCJI
DLA ROZTWORÓW ETEROWYCH PORFIRYN

Nr	Ropa naftowa	długość fal m			
		I	II	III	IV
1	2	3	4	5	6
1	Mokre p.	—	—	—	—
2	Kryg Zielona	487	514	551	598
3	Osotnica	485	515	549	595
4	Turzepole	484	513	549	594
5	Kryg Czarna	485	514	548	595
6	Roztoki	483	513	546	593
7	Magdalena	485	514	547	593
8	Tyrawa	484	512	545	591
9	Równie	485	512	548	594
10	Lipinki	484	513	549	595
11	Folusz	482	514	546	591
12	Łodyna	486	512	548	594
13	Humniska	501	512	535	575
14	Wańkowa	486	516	574	594
15	Biecz	487	511	548	595
16	Jaszczew	—	—	—	—
17	Rzepiennik Marciszewski	—	—	—	—
18	Grabby	484	513	545	593
19	Kłęczany	—	—	—	—
20	Sękowa	484	512	546	593
21	Świerchowa	484	511	548	594
22	Rajskie	484	516	551	588
23	Wielopole p.	484	514	546	594
24	Mrukowa	484	514	546	594
25	Jaszczew Wulkan	484	513	547	593
26	Potok	484	513	546	593
27	Grabownica bp.	483	508	545	594
28	Mrukowa bp.	484	511	548	594
29	Grabownica p.	484	513	548	594
30	Harkłowa	485	514	549	593
31	Równie bp.	484	513	548	593
32	Wielopole p.	483	513	547	593
33	Krościenko	—	—	—	—
34	Mokre bp.	484	509	550	594
35	Czarna	484	512	548	594
36	Iwonicz	482	511	545	593
37	Turaszówka	482	512	546	593
38	Węglówka	484	514	548	594
39	Partynia I	—	—	—	—
40	Partynia IV	—	—	—	—
41	Fellnerówka	484	513	547	594
42	Bótorka	484	514	547	595
43	Wietrzno	484	512	546	593
44	Siary	484	512	546	593
45	Klimkówka	482	512	547	593
46	Krościenko Arnold	484	512	549	594
47	Trzeźniów	482	512	546	593
48	Lubatówka	484	513	550	595
49	Rudawka	484	516	548	597
50	Rybaki I	—	—	—	—
51	Brzegi	—	—	—	—
52	Kobylany	484	517	527	581
53	Witryków	—	—	—	—
54	Stara Wieś	—	—	—	—
55	Poraz	484	517	545	595
56	Ludwika	484	517	549	590
57	Bystre	483	514	542	591
58	Stebnik	483	512	545	593
59	Hanka	484	513	545	592
60	Iwonicz N	485	514	547	594
61	Grobles II	—	—	—	—
62	Dąbrowa Tarnowska	—	—	—	—

Przeprowadzono badania nad zawartością porfiryn oraz wanadu i niklu w 62 próbkach rop pochodzących z różnych pól naftowych. Badane próbki stanowiły średnią danego pola bez uwzględnienia horyzontów lub odwiertów. Ogólną charakterystykę pól naftowych, z których pobrano próbki podano w tabeli I.

Przy oznaczaniu zawartości porfiryn posługiwano się metodą Groenninga (2), która okazała się względnie dokładna przy oznaczaniu ogólnej zawartości porfiryn. Dla zwiększenia koncentracji porfiryn w badanych próbkach oznaczano je w pozostałości po oddestylowaniu z ropy lekkich frakcji metodą ciągłą, w cienkiej warstwie w temperaturze 110°C i pod ciśnieniem 3 mm Hg. Wyodrębnienie porfiryn przeprowadzono za pomocą ekstrakcji próbek lodowatym kwasem octowym nasyconym bromowodorem (~35% HBr) w temperaturze 50°C w ciągu 96 godzin. Otrzymany kwaśny wyciąg oczyszczano od pozostałych składników ropy przez szereg kolejnych ekstrakcji roztworami kwasu solnego (20 i 7%) i eterem etylowym przy zmiennych wartościach pH roztworu ekstrahowanego. Oczyszczony roztwór eterowy poddano analizie widmowej w celu stwierdzenia obecności porfiryn. Pomiar wykonano w zakresie liczb falowych 27 000—14 500 cm⁻¹, na spektrofotometrze Unicam SP-700. Obecność porfiryn stwierdzono na podstawie występowania czterech maksimów absorpcji odpowiadających wartościom liczb falowych charakterystycznych dla porfiryn (2).

Zawartość porfiryn w ropach naftowych oznaczono metodą fotometryczną. Wyodrębnione w opisany sposób porfiryny ekstrahowano z roztworów kwaśnych chloroformem i dla tak otrzymanych roztworów oznaczano przepuszczalność światła. Zawartość porfiryn określano na podstawie wykresu zależności między przepuszczalnością światła a stężeniem roztworów wzorcowych. Dla sporządzenia roztworów wzorcowych użyto porfiryn wyodrębnionych z rop naftowych. Pomiarów dokonano przy użyciu fotometru wizualnego Zeissa, typu Pulfrich z filtrem świetlnym S-50. Jako roztwór porównawczy stosowano chloroform cz.d.a.

Zawartość wanadu i niklu oznaczono w popiołach badanych rop naftowych metodą fotometryczną (1). Popioły przygotowywano wg Polskich Norm PN/C-04077. W celu przeprowadzenia w roztwór oznaczonych składników popioły traktowano stężonymi kwasami w odpowiednich warunkach. Dla reakcji barwnych stosowano wolframan sodowy dla wanadu oraz dwumetyloglioksym dla niklu. Zawartość wanadu i niklu w badanych próbkach określano na podstawie krzywych wzorcowych zależności między absorpcją a stężeniem tych metali w roztworze. Do pomiarów stosowano fotometr wizualny Zeissa, typu Pulfrich z filtrem świetlnym S-47. Jako roztwór porównawczy stosowano wodę destylowaną.

WYNIKI I WNIOSKI

Na podstawie spektrogramów widm absorpcyjnych roztworów eterowych uzyskanych w opisany wyżej sposób stwierdzono obecność porfiryn w 49 badanych ropach naftowych. Wartości długości fal odpowiadających czterem maksimom absorpcyjnym otrzymanych widm zestawiono w tabeli II.

Roztwory eterowe z pozostałych rop nie wykazały w tym zakresie widm absorpcyjnych charakterystycznych dla porfiryn. Dane z tabl. II wykazują, że maksima absorpcyjne zależnie od rodzaju ropy odbiegają o 9—14, 11—20, 17—23, 23—31 m od maksimów syntetycznej etioporfiryny I, występujących przy długościach fal: 496, 528, 567, 621 m (2). Odchylenia te mogą mieć związek z budową kompleksu porfirynowego, która w porfirynach pochodzenia naftowego może być bardziej złożona. Ponadto otrzymane widma mogą odpowiadać mieszaninie różnych porfiryn. Wyniki oznaczeń zawartości porfiryn w 47 próbkach rop naftowych podano w tabeli III.

Tabela III

ZAWARTOŚCI POPIOŁU METALI I PORFIRYN
W ODNIESIENIU DO FORMACJI GEOLOGICZNEJ

Nr	Ropa naftowa	Formacja geologiczna				V/Ni
		Zawartość mg w 1000 g ropy naftowej				
		popio- łu	wanadu	niklu	porfi- ryny	
1	2	3	4	5	6	7
Perm górny — cechsztyń						
50	Rybaki I	20	1,070	0,110	—	9,871
Jura						
39	Partynia I	60	0,620	0,350	—	1,785
40	Partynia IV	690	2,367	1,260	—	2,503
62	Dąbrowa Tarnowska	494	0,430	0,390	—	1,110
Kreda dolna						
29	Grabownica p.	80	0,130	1,900	0,038	0,066
13	Humniska	80	0,140	1,200	0,054	0,113
18	Graby	220	0,130	0,700	ślady	0,188
27	Grabownica bp.	50	0,070	0,900	0,032	0,074
38	Węglówka	130	1,270	1,260	0,304	1,005
Kreda górna						
2	Kryg Zielona	130	0,160	2,400	0,225	0,064
15	Biecz	120	0,060	0,790	0,215	0,080
17	Rzepiennik Marcińszewski	10	0,016	0,050	—	0,313
21	Świerchowa	410	0,370	1,100	0,236	0,333
42	Bóbrka	520	3,860	3,540	0,379	1,092
54	Stara Wieś	24	0,806	0,190	—	4,143
61	Grobła II	69	0,160	0,150	—	1,059
44	Stary	150	0,800	1,570	0,537	0,508
56	Ludwika	84	0,630	1,040	0,242	0,606
Formacja mieszana						
4	Turzepole	340	1,260	7,800	1,430	0,161
3	Osobnica	120	0,550	12,900	0,517	0,43
16	Jaszczew	310	0,340	1,400	—	0,250
41	Felknerówka	206	0,807	1,880	1,014	0,428
53	Witryłów	45	0,297	0,190	—	1,571
20	Sękowa	130	0,378	0,650	0,815	0,890
12	Lodyna	11	0,320	2,400	0,680	0,133
51	Brzegi	144	0,880	1,080	—	0,818
58	Stebnik	27	0,340	0,370	0,490	0,899
Trzeciorzęd — eocen						
5	Kryg Czarna	260	1,070	16,600	0,895	0,064
6	Roztoki	240	0,340	8,400	0,528	0,041
9	Równe	90	0,520	6,000	0,354	0,087
10	Lipinki	130	1,240	0,370	0,921	3,333
25	Jaszczew Wulkan	110	0,370	4,900	0,081	0,075
26	Potok	220	0,370	5,200	0,290	0,072
31	Równe bp.	260	0,340	3,900	0,200	0,086
33	Krościenko	1060	10,590	2,380	—	4,440
36	Iwonicz	250	0,500	5,800	0,312	0,085
37	Tumasówka	380	3,834	3,660	0,793	1,045
43	Wietrzo	94	0,385	0,760	0,440	0,506
45	(Klimkówka	213	0,730	1,940	0,054	0,376
46	Krościenko Arnold	126	1,320	1,110	0,101	1,190
47	Trzeźniów	49	0,460	0,190	0,890	4,840
48	Imbatówka	630	3,150	0,690	0,107	0,609
52	Kobyłany	193	1,040	1,470	0,045	0,704
7	Magdalena	90	1,820	0,470	0,887	2,845
8	Tyrawa	140	0,230	2,200	0,209	0,113
14	Wańkowa	50	0,030	2,200	1,186	0,158
11	Folusz	130	0,880	13,300	1,017	0,065
24	Mrukowa p.	100	0,180	2,200	0,260	0,081
28	Mrukowa bp.	200	0,160	2,100	ślady	0,077
Trzeciorzęd — oligocen						
1	Mokra p.	130	0,050	0,300	—	0,167
19	Kłęczany	50	0,030	0,100	—	0,185
22	Rajskie	140	0,260	2,600	0,089	0,099
23	Wielopole	90	0,510	3,020	0,155	0,170
30	Harkłowa	290	0,460	6,100	0,775	0,076
32	Wielopole p.	130	0,280	1,000	0,334	0,292
34	Mokre bp.	100	1,270	6,600	0,201	0,040

35	Czarna	70	0,500	6,200	0,364	0,081
49	Rudawka	204	0,780	1,600	0,029	0,496
55	Poraz	52	0,640	0,820	0,148	0,780
57	Bystre	46	0,330	0,260	0,298	1,247
59	Hanka	72	0,845	0,610	0,816	1,384
60	Iwonicz N	108	0,288	0,820	0,771	0,355

W przypadku dwu próbek (nr 18, 26) stwierdzono jedynie ślady porfiryn nieoznaczalne stosowaną metodą. Dane tej tabeli wykazują, że zawartość porfiryn w badanych ropach waha się w granicach od 0,029 do 1,43 mg w 1000 g ropy. Ponadto można zauważyć, że ropy naftowe wydobywane ze złóż formacji geologicznych młodszych (kreda, trzeciorzęd) wykazują najwyższą zawartość porfiryn. Natomiast w ropach wydobywanych ze złóż formacji geologicznych starszych (cechsztyń, jura) zawartość porfiryn maleje aż do całkowitego zaniku. Fakt ten może być wytłumaczony przemianami, jakimi uległy porfiryny w miarę upływu okresów geologicznych.

W tab. III zestawiono również wyniki oznaczeń w badanych ropach zawartości popiołu, wanadu, niklu oraz stosunek zawartości wanadu do zawartości niklu (V/Ni) w poszczególnych próbkach. Wskazują one, że zawartość popiołu w badanych ropach jest niska i waha się w granicach 10—690 mg w 1000 g ropy, z wyjątkiem próbki 33 o zawartości popiołu 1060 mg w 1000 g ropy.

Oznaczenia zawartości metali pozwalają na stwierdzenie, że wanad występuje w ilościach 0,016—3,860 mg w 1000 g ropy, natomiast nikiel występuje w ilościach większych 0,05—18,60 mg w 1000 g ropy. Jedynie próbka 33 zawiera większą ilość wanadu — rzędu 10,59 mg w 1000 g ropy. Występowanie średnio 0,884 mg wanadu w 1000 g ropy wskazuje na niską zawartość wanadu w krajowych ropach naftowych, przy około trzykrotnie większej ilości niklu, średnio 2,634 mg w 1000 g ropy. Mała zawartość tych metali jest korzystna ze względu na korozję powodowaną przez ich obecność w urządzeniach stosowanych do produkcji i eksploatacji paliw.

Można zauważyć powidn związek zawartości wanadu i niklu z formacją geologiczną złoża. Zawartość wanadu w ropach wzrasta z wiekiem formacji geologicznej złoża w przeciwieństwie do zawartości niklu, która maleje. Podobnie najwyższe wartości stosunku V/Ni wykazują ropy wydobywane ze złóż starszych formacji geologicznych, niższe natomiast wartości mają ropy wydobywane z młodszych formacji geologicznych. Ponadto można również stwierdzić, że we wszystkich przypadkach suma zawartości wanadu i niklu jest większa od zawartości porfiryn w ropach. Fakt ten pozwala przypuszczać, że prawdopodobnie część wanadu i niklu występuje w postaci innych związków.

LITERATURA

- Gregorowicz Z. — Fotometryczne oznaczanie wanadu i niklu w pozostałościach mineralnych produktów naftowych. Nafta 1957, nr 2.
- Groenings S. — Quantitative determination of the porphyrine aggregate in the petroleum. Anal. Chem., USA 25, 1953, nr 6.
- Treibs A. — Chlorophyll- und Chämingerivate in bituminösen gesteinen. Liebigs Annal. Chemie. Bd. 510, 1934.

SUMMARY

Examinations of contents and of character of porphyrins were made on 62 samples of domestic crude oils from various deposits and various geological formations. In addition, determinations were made of vanadium and nickel contents in the ashes of the crude oils examined.

It has been ascertained that the contents of porphyrins, vanadium and nickels, and the V/Ni relation depends upon the geologic formations of the deposits.