

石油起源概論

B. A. 索柯洛夫著
朋 非 譯

科学出版社

石油起源概論

B. A. 索柯洛夫 著
朋 非 譯

科 学 出 版 社

1958

R. A. СОКОЛОВ
ОЧЕРКИ ГЕНЕЗИСА НЕФТИ

Гостехиздат. 1948

內 容 提 要

这是近十年来获得世界石油学术界普遍重视的一部巨著,全书分四编,共约四十万字。

在这本书里,作者根据地質、化学、物理及生物化学諸現象的综合研究,对石油起源的一些重要問題,作了詳細的探討。

第一編介紹碳的地球化学及其循环过程,並进而考察了石油的历史。第二編描述促使石油生成的各种反应与过程,以及引起其分解的对立过程。第三編根据不同的条件,考察了石油和天然气在自然界的成因。第四編探討石油和天然气的运移現象,它們的富集和油气藏的形成,以及石油和天然气的散失过程。

石 油 起 源 概 論

B. A. 索柯洛夫著
朋 非 譯

科学出版社出版 (北京朝陽門大街 117 号)
北京市書刊出版業營業許可證出字第 061 号

北京西四印刷厂印刷 新华書店总經售

1958年10月第一版 書号:1471 号数:889,000
1958年10月第一次印刷 开本:850×1108 1/32
(京)0001-158 印張:13 3/4

定价:(10) 2.30 元

目 录

引言	1
----	---

第一編 碳的地球化学

第一章 地球存在初期的碳的地球化学	4
第1节 关于天体含碳的一般概念	4
第2节 論地球的溫度和它凝結時物質的分異	6
第3节 碳在地球外壳內所發生的主要反应	10
第4节 論在地壳中生成碳化物的可能性	18
第二章 与沉积岩的生成相联系的碳的地球化学	24
第1节 論地壳和大气的成分	24
第2节 地壳內碳的含量与分佈	31
第3节 碳及其化合物在沉积岩生成过程中所起的作用	39
第4节 沉积岩的成分和有机碳在其中的分佈	53
第三章 碳的运移和循环	59
第1节 碳的主要循环过程	59
第2节 主要含碳物質的历史	71

第二編 烴类的生成反应和分解反应

第四章 烴类生成和分解的化学过程	80
第1节 有机遺体的成分和最初变化	80
第2节 有机物質的热分解	85
第3节 有机物質的氫化作用	94
第4节 論烴类生成的催化反应	98
第5节 烴类的分解	103
第五章 烴类生成与分解的生物化学过程	117
第1节 好气菌对有机物的分解	117
第2节 厭气菌对有机物的分解	120
第3节 烴类的菌解	128

第六章	烴類在放射性元素射線作用下的生成和分解	132
第1节	放射性元素和它們在沉积岩和火成岩中的分佈	132
第2节	放射性元素射線对水的作用	136
第3节	放射性元素射線对有机物的作用	141
第4节	烴類在 α 射線作用下的分解	151

第三編 自然界石油的生成

第七章	石油埋藏的地質条件	154
第1节	沉积岩中石油的分佈	154
第2节	油田構造	160
第3节	油藏和其他可燃矿藏的关系	173
第八章	石油及天然气的成分和它們埋藏的物理条件	177
第1节	石油及其他可燃矿物的元素成分	177
第2节	石油的烴類成分	181
第3节	天然气的成分	192
第4节	岩層中的物理条件	203
第九章	石油母質和它在沉积岩中的分佈	214
第1节	近代石油起源理論簡述	214
第2节	石油母質的积聚条件及其成分	225
第3节	論油藏在原地形成的可能性	242
第十章	石油生成的原因和途徑	252
第1节	由沉积岩有机物質生成石油的主要原因	252
第2节	烴類和其他有机物質分解反应的运动学	257
第3节	在沉积岩有机物質分解情况下石油烴類的生成	268
第4节	石油生成的經過和条件	281

第四編 石油及天然气的运移与富集

第十一章	运移的概念及运移在石油起源中所起的作用	286
第1节	論石油和天然气的运移現象並論对自然界存在此种現象表示異議的反对意見	286
第2节	石油和天然气的各种运移类型	300
第十二章	气体的逸散	305

第1节	气体通过同类地層的逸散	305
第2节	天然气通过渗透性不同的層系逸散	314
第3节	不固定的逸散过程	317
第4节	气体的三向逸散——空間逸散	321
第十三章	气体的扩散	324
第1节	烴类的溶解性和吸着作用	324
第2节	气体在均質介質中的扩散	329
第3节	气体穿过密实地層和孔隙性地層的互層进行扩散和逸散	337
第4节	不固定的扩散过程	339
第十四章	石油在孔隙性介質中的流动	343
第1节	石油的粘度及其在孔隙性地層中的固定渗透作用	343
第2节	石油渗透速度对吸附鹽質層、压力降和溫度的依賴关系	350
第3节	石油通过渗透性不同的地層組而滲出	355
第4节	不固定的石油渗透	356
第十五章	石油和天然气在含水孔隙性地層中的流动	358
第1节	石油和天然气在与水共存时，它們在孔隙性岩層中的浮起作用	359
第2节	水流推动和攜帶孔隙中的石油和天然气	366
第3节	由上复沉积層的压力將石油从某些岩層推剂到另一些岩層	370
第4节	在細粒岩層中，由於毛細管力和水的置代作用而造成的石油流动	372
第5节	液态烴和固态烴的扩散	384
第十六章	石油和天然气矿藏的形成	389
第1节	石油和天然气富集的原因与条件	389
第2节	天然气沿着地層运移和富集	393
第3节	石油沿着地層的运移和富集	403
第4节	石油和天然气在褶皺構造中橫穿成層面的运移和富集	405
第5节	石油和天然气在某些类型的地層構造中的运移与富集	409
第6节	石油和天然气沿着断裂破坏帶的运移和富集	412
第7节	石油和天然气矿藏消失	421
結論	石油起源問題的有待解决的几个課題	423

引 言

为了闡明石油的成因，曾經發表过許多不同的意見，有些是已經得到試驗資料和观察証实的有科学根据的理論，有些則是着重主观臆測的各种各样的假說。

在石油运移及其积聚(矿藏)形成的問題上，也有着各种各样的和往往对立的見解：从差不多完全否定运移現象對於油藏形成的作用起，直到認為油田形成的全部过程是完全受到这些現象的影响的为止。

在石油起源的若干基本問題上的这种意見紛紜，首先是由石油起源这个問題的复杂性所規定的，因为在这里，地質、化学、物理和生物学的諸因素都是紧密交織着的。

要解决如像石油起源这样一个复杂的問題，首先要求正确的科学方法論的观点。自然辯証法考察自然現象，是把它們看作在永远运动与变化中的；至於自然界的發展，則是自然界矛盾發展的結果，是自然界对立力量相互作用的結果。

辯証法观察自然界，是把它当作一个联系的統一的整體来看的；在它里面，現象与現象之間是有机地联系着的，並且是相互制約着的。辯証法認為，一种自然現象，假如把它孤立起来，而不和周圍的現象联系起来，是不可理解的^[1]。

許多石油成因理論之所以不能令人滿意，从辯証法的观点看来，是由於方法的不正确。就是說，这些理論在解决石油成因問題时，只是片面地、孤立地，只是基於某一种科学，比如，仅仅在煙类生成的化学或生物化学过程的研究基础上，或仅仅在石油埋藏的地質条件的研究基础上，来对待它的。

应当指出，物理現象与石油起源的关系，到現在为止差不多还没有得到研究。其实，物理現象，首先是运移現象，對於石油的起源，却起着头等重要的作用。

有很多理論，在其基本論点中也引述了运移現象，但这些引述一般

是出諸武斷的，並沒有對運移現象真正作過科學（從物理學的观点來看）的分析。

辯證法觀察自然界，並不是把它看作處在靜止和不變的狀態中，而是處在不斷運動和變化、不斷更新和發展的狀態中。這一發展，是一個從緩慢的和不能覺察的量的變化，過渡到顯著的質的變化的過程。

從這一观点來考察石油的生成及其礦藏的形成，必須把它看作是地殼內所進行的循環過程的某一發展階段；這一循環過程，是與碳及其他組成石油的元素不可分的。

這類組成石油的碳和氫，以及石油和天然氣，都處於不斷的運動中，不斷的更新和發展中。在這一發展的各個階段中，運移現象都起了最重要的作用。

辯證法的論點之一，就在於說明自然對象，自然現象即是內在矛盾的表現。

辯證法認為，這一發展過程是通過矛盾的顯露，是通過對立傾向的“鬥爭”，是通過對立過程的相互作用而進行的。

所以，在考察石油的起源時，必須不僅要估計到石油烴的生成過程，並且要估計到它們分散和消失（即轉變為別的物質）的對立過程。這些對立過程的相互作用，在每一個具體場合，也就規定了石油能否生成和積聚起來。油氣積聚（即油氣藏）的形成也正是這樣，必須把它看作是兩個對立過程，即石油和天然氣的富集過程及其散失過程的互相作用的結果。

本書就是根據上述原則，來闡明關於石油起源的若干最重要問題所作的一個嘗試。

石油的起源問題，首先是在化學、地質及其他現象的綜合研究的基礎上來加以考察的。書中特別重視運移現象，同時根據這些現象，對石油起源的基本問題作了分析。

書中把石油的生成看作是地殼內小部分碳的一定歷史階段，隨後詳細考察了石油原始母質的生成以至油藏的完全消失和石油轉變為其他的物質，這些物質又怎樣重新進入發生於地球表面和地殼內部的地質、化學及其他現象的循環中。換言之，考察了石油生成及其礦藏形成

的全部發展过程,以及石油的进一步轉化。

書中詳細考察了石油烴在各种因素作用下的生成过程和这些烴类的分解过程。同样,也詳細分析了石油和天然气的各种运移現象:它們一方面在一定的条件下引起了油气的富集及其矿藏的形成,另一方面,也不断地造成石油和天然气的散失。

应当指出,俄国学者在解决石油起源問題上所作的貢獻特別大,因此本書所根据的,主要是本国的研究資料。

M. B. 罗蒙諾索夫^[3]应被認為是石油有机生成說的奠基者,他在十八世紀的中叶完全肯定地發表了这样的意見:石油是由於有机遺骸(泥炭)在地下热作用下發生分解而生成的。

A. II. 門捷列也夫^[3]指出了科学思想的另一方向,他完成了石油的無机成因說。

也必須指出,与解决石油成因問題相关联的碳地球化学原理,是由一門独立的科学——地球化学的奠基者 B. II. 維尔納德斯基完成的。

本書共分四編。第一編探討一般的碳地球化学及碳的循环过程。根据这些过程也考察了石油的历史。

第二編考察促成石油烴生成的各种反应与过程,和引起其分散的对立过程。第三編根据地質、化学、物理条件来論述石油和天然气在自然界的生成过程。第四編探討石油和天然气的运移現象,它們的富集和油气藏的形成,以及石油和天然气的散失。

第一編 碳的地球化学

第一章 地球存在初期的碳的地球化学

第 1 节 關於天体含碳的一般概念

石油的起源,是一系列与碳和氢不可分的过程,是与这些元素的早期历史有着一定的联系的。从这一观点出發,应用理論的推断和对各种天体的比較,来考察自地球形成时期起的碳、氢和它們的化合物的历史,是很重要的。

根据对地球形成和存在最早时期——宇宙形成期——的碳和氢的历史的研究,可以最正确地解决關於后来从什么原始物質生成石油的問題。

在上一世紀的末叶,地質学家 H. A. 索柯洛夫^[5]已經提出了石油的天体分泌說。这一假說所根据的,就是当时已經証实在天体的光譜中有碳、氢和烴类存在。

由此得出了一个結論,就是当地球还在熔岩状态时,它的气壳中就已含有烴类。

随着烴类慢慢冷却,烴类部分地被岩漿所吸收,最后生成了石油。在岩漿凝結时,石油就逸出而在地壳的上部形成积聚。

应当指出,無論从化学或地質的观点来看,都不能認為目前沉积岩中的油藏是可能通过上述方式形成的。但石油天体分泌說的重要性,首先是在於它所根据的,是天体中已被确定有烴类存在这一个事实。

正是各天体中有碳、氢和烴类存在这一情况,使我不得不首先探討碳和氢的宇宙化学問題。而且,自石油天体分泌說提出以后的 50 年之間,無論在天体的組成方面以及在碳及其化合物的化学方面,都获得了許多新的資料。

各种天体的光譜之研究說明,其中主要存在下述諸元素。現在按

它們的原子序數和原子量排列如次：

元素	H	He	C	N	O	Na	Mg	Al	Si	K	Ca	Ti	Cr	Mn	Fe
原子序數	1	2	6	7	8	11	12	13	14	19	20	22	24	25	26
原子量	1	4	12	14	16	23	24.3	27	28	39	40	47.9	52	54.9	55.8

此外，也經確定有鎳、鈷、鋁、鉍、釩和許多別的元素存在，但為量極微^[4]。

氫和氦在天體外部的含量甚高，故佔有特別重要的地位。此外，碳也是分佈最廣的元素之一，它以元素或化合物的形態出現在各種天體中，即恆星、星云、彗星、行星和隕石之內。

必須指出，碳在幾種星球中，呈碳與氫以及碳與氮的化合物的形態——CH 和 CN。

彗星光譜的研究提供了非常重要的資料。根據 C. B. 奧爾洛夫的說法^[5]，彗星的核心乃由堅硬的岩塊構成。在接近太陽時，這些岩塊因發熱而產生氣體。彗星尾部由氣體(CO⁺)、(N₂)和小的固體碎屑構成。彗星頭通常有氣殼圍繞，在它的光譜中可觀察到(CN)、(CH)、(C₂)、(OH)、(NH)。

彗星是含質量較小的物體，游離的氫和氦已經消失。每逢彗星的運行接近太陽時，上述的各種氣態化合物也在逐漸地消失。

晚近已確定在彗星的光譜中有化合物 CH₂ 和 NH₂ 存在。當彗星距離太陽較遠時，這些化合物就出現在它的光譜中。隨著彗星逐漸接近太陽，彗星的光譜中出現了 CH 和 NH，但 CH₂ 和 NH₂ 的光線則轉趨微弱。

看來，當溫度很高的時候，僅由二個原子構成的化合物，如 CH、CN、CO、NH、OH 等，一般比較穩定。

當彗星接近太陽而它的溫度很高時，可在彗星頭的光譜中曾觀察到 Fe、Ni 和 Na。

在星際空間，根據遠方星光譜中的 CH 和 CN 吸收帶，也觀察到化合物 CH 和 CN 的存在^[6]。在這種場合，化合物 CH 和 CN 顯然是從各星球和彗星以現成的形態拋入星際空間的，它們以極度稀薄的狀態存

在着。这些气体的密度估計为 10^{-29} 克/立方厘米。

太陽系的諸行星在不同程度上已經是冷却了的物体。光譜观察所提供的只是关于它們大气成分的資料。在金星的大气中發現了很多二氧化碳；在火星的大气中有水蒸汽，並推測有氮和氫的痕跡。

在木星、土星、天王星、海王星上發現甲烷的濃集程度很大，这一点具有特殊的意义。在木星上也發現了氦^[9]。

有根据可以推測，在温度非常之高的天体的內部地帶，是进行着如像元素轉化这样的过程的，这时会有原子內部的能量放出。在天体中間發現密度極大的（假定 H_2O 的密度为1，它达60,000）小星羣，也說明宇宙中物質所發生的变化，要比普通的化学过程和物理-化学过程深刻得多。所有这些現象——也就是与核反应有关的現象，还包含着許多不能闡明的道理，但相信它們在碳的历史中也起着一定的作用。至於氦，它与各种核反应过程有密切的关系是不容置疑的。

我們且不談各种元素的进化問題，也不管採用哪一种天体說，假如我們考察了碳这一元素在最初具有極高温度的地壳逐漸冷却时所發生的那些現象，那么對於石油起源問題很重要的碳的地球化学的基本特征，也就不难闡明了。

第2节 論地球的溫度和它凝結時物質的分異

關於与碳同時發生的反应問題，是同地球外殼的溫度密切有关的。

根据康德-拉普拉斯的宇宙觀以及后来張伯倫和魯斯的理論，地球原来是太陽的一小部分，它在某一时期从太陽分裂出去並繞着太陽旋轉。据說，地球那时是處於“火漿狀態”的。

近来又有一种新的宇宙觀产生。按照这种宇宙觀，地球从来就不曾热达到使它的外壳融化的溫度。这种新的地球起源學說是O. Ю. 斯密特在1941年提出的^[10]。按照这种學說，太陽在某一时期曾与一团黑色物質的云雾相遇，后来这种呈隕石或塵埃狀的一部分物質被太陽所吸住，使它們繞着太陽旋轉。从这种隕石和宇宙塵埃也構成了許多行星。按照这种新的學說，地球正像其他行星一样，是由於隕石和宇宙塵埃的吸力而逐漸發展起來的。地球表面始終保持着冰冷，它的溫度

同現在很接近。由於放射性元素的热的散發，地球深層溫度以後升到 $800^{\circ}-2,000^{\circ}\text{C}$ 。地球內存在具有密度很大的核心，這可由地球內部的可塑性，由高压和高温得到說明，由於這個緣故，重質元素（鐵及其他元素）就集中在中心，較輕的隕石物質則在外層。

也有另外一種見解，是贊同地球從來就未曾處於熔融狀態的。由放射性元素所散出的热量是如此大，因而不得不承認這些元素主要只存在於較薄的地表層中，它的厚度是數十公里。根據這一點，有人假定，隨著深度的增加，地殼層內的溫度起初是增高，以後就按地球核心方向降低。由此就得出一個結論，地球應當看作是宇宙間一個冷的物體，其深層達到的最高溫度不會超過 $1,000^{\circ}-1,200^{\circ}\text{C}$ 〔11〕。

且不說施密特所創的“懷抱說”的實質如何，必須指出的是，到現時再提出地球表面保持低溫的說法是不能使人同意的。

處於沉積岩之下由花崗岩和玄武岩組成的地球外殼，與低溫時形成的隕石礫岩毫無相同之處。如地球由隕石構成，根據落到地球上的鐵質和石質隕石量的比例和根據整個地球的平均成分，外殼中的鐵含量應不少於 $25-30\%$ 〔12〕。假如說，在地球的內部由於高压与高温，鐵都移流到地球的中心，那麼對地球已冷卻的外殼來說，這種因素就不存在了。

但例如在花崗岩中，鐵的含量平均不超過 $3-4\%$ ，而在由火成岩構成的沉積岩，鐵的平均含量也接近於此值。

因此，認為地面是始終保持低溫的假說，並不能同關於地殼成分的資料相符合。

有足夠的根據可以認為，在 $20-30$ 億年以前，由放射性元素放出的热量，比起現在來要大得多〔13〕。在 30 億年以前，由於大量的光化鈾，地球從放射性元素所受到的熱，是現在的五倍。

B. II. 維爾納德斯基曾創一假定，說地球上最初可能存在比鈾重的放射性元素，這些元素現在已經消失，因此他提出了這樣一個問題“……難道不會有過一個時間，行星表面——在太古代以前——由於放射熱而處於熔融狀態的嗎”〔14〕。

粗略的計算表明，例如在 $50-70$ 億年以前，僅僅由我們已經知道

的几种放射性元素所散發的热,就已足够使地壳融化。圖 1 中所示的,是我們已經知道的几种放射性元素,在地球的不同存在时期所散發的热量。从曲線的形狀已經可以清楚地看出,随着轉入較早的地球存在时期,热量的增長多么迅速。如將此曲線引長到 50—70 亿年的地方,所得热量之大,將可由於热达熔点的地壳的輻射作用而抵消热量的損失。

問題是——能不能設想地球的年齡这样大呢。根据 Э. 萊齐尔福德的意見,地球的年齡大約为 34 亿年。И. Е. 斯塔里克根据鉛的同位素成分,估計地球的年齡是 30—40 亿年^[15]。某些学者把地球的年齡估計得还要大些,最高有达 240 亿年的(如海弗施)。所有这些計算都只是近似的。假如考虑到那时可能存在目前已經消失的別种放射性

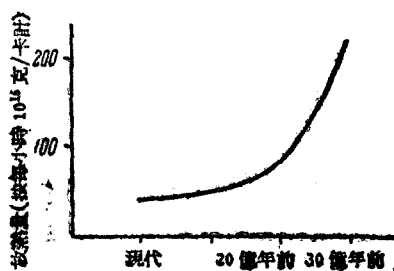


圖 1 放射性元素散發的热量

元素,那么在 40 亿年之前,放出的热量就很可能足以使地壳處於熔融状态中了。因此,尽管上述測定有它們的近似性,同时因原始数字和計算方法不同而有着差異,地球的年齡同那些据之可以說明地球存在初期的高温的那些数值,並沒有所

矛盾;至於这种高温,就是由放射性元素散發的热所造成的。

地球上所观察到的元素的分佈情况——中部核心重和外壳輕,可說是最能說明地球的外壳一度是處於液体状态的。

因此,轉而进一步深討地球的化学时,我將根据这一情况,即地球在某一时期有高得多的温度,而它的外壳則是處於液体和气体状态中的。

有許多原因,可以使气态天体或其气态外壳中的元素發生某些分異作用。

氫和氦的原子量比其余元素的为低,同时它們即使在低温下也能保持气体状态,由於这个緣故,如这些元素丰富,必然会使它們主要存在於天体的外壳中。这並不意味着,氫和氦在較深的地帶就不存在了;反之,它們的濃度集程,正像其他元素一样,是随着深度的增加而增加

的。但在外壳中，各元素之比就显著地发生变化，使氢和氦佔了优势。应当考虑到，天体的組成在很大程度上也决定於它的質量。自热运动和光运动可加給原子这样一种速度，以致使脱离了天体的引力范围而飞到宇宙空間去。某元素的原子可以飞逸到宇宙空間去的这一临界速度的大小，决定於天体的質量。輕元素原子的运动速度最大。因此，如果天体的質量不大，它將首先失去氢和氦。这一点对天体以后的命运是很重要的（就天体上將發生的化学过程來說）。

質量小的天体会很快冷却並轉变为固体状态。游离的氢和氦將完全消失。类似的情形在彗星、小行星及小行星的衛星上可以观察到；在这里，H 和 He 或者根本沒有，或者为量很少。質量大的天体保存着由 H 和 He 構成的气体外壳，並且冷却得很慢。

随着天体的冷却，到某一个时候，沸点最高的元素及其化合物会开始轉变为液体状态。最先在 $3,000-4,000^{\circ}\text{C}$ 时有碳、鈦、鉄、鎳和某些稀有元素發生这种情况。金屬的碳化物、氧化物和氮化物具有極高的沸点和熔点，特别是 SiO_2 和 TiO_2 。但是，能否構成这些化合物，这决定於它們在高温和同其他元素相接触的条件下的化学安定性。

如温度下降到 $2,000-4,000^{\circ}\text{C}$ ，由於天体的物理状态的变化，就有天体物質的分異作用开始發生。

碳以及沸点高的重元素和稀有元素在天体中的总含量，比起諸如 Fe、Si、O、Al、Ca 这样的元素来显然是不大的。因此，碳和稀有元素一經轉变为液体状态，就不能再構成天体的任何液体外壳和液体核心。

只有当 Fe、Si、Ni、 SiO_2 、 Al_2O_3 、CaO、MgO，某些其他金屬的氧化物和硅酸鹽类开始轉变为液体状态时，天体的物理状态才会發生重大的变化。这些元素和化合物佔地壳中元素的大部分，同时在其他天体中，它們的含量也是最大的。随着所有这些元素和化合物的大部冷凝，就会出现它們的积聚，並开始發生液体和固体的物理分異作用。最重的將在下面，輕的將在上面。在構成大部地壳的上述元素和化合物中，最重的是鉄。鉄的氧化物在高温时發生分解。因此液态鉄由於它的比重大將运移到天体的内部，而較輕的硅、鋁和其他金屬的氧化物以及硅酸鹽，將留在天体的表面。同时气态元素和化合物將与固体和液体分

开而構成天体的大气。在此天体物理状态發生变化与固态、液态和气态物質發生分異的主要过程中,所有的元素和化合物也將發生不同的物理和化学变化。

液相及以后的固相形成时,也將有各种元素的一定的化学分異伴隨着。温度下降將引起許多反应並構成各种化合物。

在这些条件下,關於某些反应的主流問題是異常复杂的,因为許多反应是可逆的,而它們的平衡既決定於原始元素的比例,也決定於能起催化作用的其他元素和化合物的有無。

第3节 碳在地球外壳內所發生的主要反应

現在讓我們來看一看,我們最感兴趣的一些元素——碳、氫和氧,在發生上述这些与地球及所有其他天体的冷却作用相伴随的現象时,究竟發生了什么。

我們認為,在地球外壳中所含的,主要是第1节中所述的那些元素,也就是 H、O、Si、Fe、Al、Ca、N、C 等等。我們承認,像 Si、Fe、Al、Ca 这一些元素(假如不把 O 和 H 考虑在內)組成了地球外壳的大部分物質,这在地壳內是可以觀察到的。在这种場合,碳所發生的反应的特性主要將決定於氫和氧的比例。因此,我們將首先考察氧过多时的可能的反应过程,然后再考察氫过多时的反应过程。

某些碳与氫以及碳与氮的化合物,驟然看来虽無特別之处,但它們只有在超过攝氏 4,000 °C 的極高温度下才可能存在^[16]。

多次試驗証明,在电弧中,也就是在攝氏 3,500°C 左右的温度下,从碳和氫可以生成乙炔:



如有碳和氮則生成氰



电弧作用於甲烷,如有氮存在,則除了原始产物和因甲烷分解而得到的氫以外,在气相中还曾觀察到有乙炔和 HCN。

在电弧中,除了乙炔、氰和氰化氫之外,也生成少許較重的烴类。但是在高温时这些烴类並不穩定。

在所有的烴类,除了乙炔(也可能它的最高級同系物)之外,自由生成能的大小会随着温度的升高而增長,因而这些烴类就愈来愈容易分解成为各种元素。乙炔在温度升高时則比較安定。因此,在电弧的高温条件下生成乙炔是可以理解的。

現在發生了一个問題,就是在高温条件下如有氧存在,無論是碳本身或者是氫以及乙炔、氫和氰化氫,必然都会發生氧化反应。在攝氏 3,000—4,000°C 这样高温下的氧化反应是可逆反应,所以必須首先考察这些反应的平衡情况。

表 1 二氧化碳在不同温度和压力下的离解(按百分率計)

温度, °C	压力, 0.1 大气压	压力, 1 大气压	压力, 10 大气压	压力, 100 大气压
1,000	0.0000531	0.0000247	0.0000114	0.00000531
1,500	0.104	0.0483	0.0224	0.0104
2,000	4.35	2.05	0.980	0.445
2,500	33.5	17.6	8.63	4.09
3,000	77.1	54.8	32.2	16.9
3,500	93.7	83.2	63.4	39.8

表 2 水蒸汽在不同温度和压力下的离解(按百分率計)

温度, °C	压力, 0.1 大气压	压力, 1 大气压	压力, 10 大气压	压力, 100 大气压
1,000	0.0000556	0.0000258	0.0000120	0.00000556
1,500	0.0433	0.0202	0.00935	0.00433
2,000	1.25	0.582	0.270	0.125
2,500	8.84	4.21	1.98	0.927
3,000	28.4	14.4	7.04	3.33
3,500	53.1	30.9	16.1	7.79

上面各表^[17]所提供的数值,說明 CO₂ 和 H₂O 在不同温度和压力下根据下列方程式离解的程度:

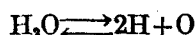
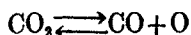


表 1 和表 2 的資料以曲線圖形式列於圖 2。

首先应当指出,就是在約 3,500° 的温度下,二氧化碳差不多完全