

СПЕКТРОСКОПИЯ КОНДЕНСИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ

УДК 537.632+537.635+539.266

МАГНИТООПТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ПРИРОДНОЙ НЕФТИ И ЕЕ ТЯЖЕЛЫХ ФРАКЦИЙ

© 2012 г. А. Э. Соколов*, И. С. Эдельман*, В. Н. Заблуда*, Э. А. Петраковская*,
А. С. Александровский*, А. А. Шубин**, С. Н. Трухан***, О. Н. Мартьянов***

*Институт физики им. Л.В. Киренского Сибирского отделения РАН, 660036 Красноярск, Россия

**Сибирский федеральный университет, 660041 Красноярск, Россия

***Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения РАН, 630090 Новосибирск, Россия

E-mail: alexeys@iph.krasn.ru

Поступила в редакции 02.11.2011 г.

Экспериментально исследованы оптические и магнитооптические спектры растворов природной нефти различного происхождения и ее тяжелых фракций в видимом диапазоне оптического излучения. Обнаружен магнитный круговой дихроизм (МКД) нефти в области длин волн ~550 нм. Показано, что вид спектров МКД зависит от происхождения сырья, величина магнитного дихроизма пропорциональна концентрации нефти в растворе. Сопоставление данных магнитооптической спектроскопии со спектрами электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) и химическим составом образцов позволило сделать вывод о том, что наблюдаемая магнитооптическая активность обусловлена присутствием ионов VO^{2+} в исследованных образцах нефти. Обнаруженная магнитооптическая активность природной нефти может стать основой уникального метода анализа состава и свойств нефтей различного происхождения и их тяжелых фракций.

ВВЕДЕНИЕ

Для выявления особенностей молекулярного строения нефти и ее высокомолекулярных компонентов, прежде всего смол и асфальтенов, широко используют электронный парамагнитный резонанс (ЭПР) и методы оптической абсорбционной спектроскопии. Метод ЭПР позволяет исследовать состояние парамагнитных ионов, в частности ионов V^{4+} , как правило, входящих в состав нефти в виде порфириновых комплексов ванадила VO^{2+} [1, 2]. Ион V^{4+} имеет в основном состоянии электронную конфигурацию $3d^1$ со спином $1/2$. Сильная ковалентная связь, обусловленная малым расстоянием $V-O$, приводит к аксиальному искажению ближайшего окружения иона ванадия и, как следствие, к сильной зависимости оптических и магнитно-резонансных спектров от свойств соединения, в которое входит комплекс VO^{2+} . Указанная особенность позволила ряду авторов успешно использовать метод ЭПР и спектроскопию оптического поглощения для получения информации о локальной симметрии, степени ковалентности, структуре электронных уровней, дефектности матрицы и соединений, включающих комплексы ванадила (например, [3–5]).

При исследовании свойств нефтей и их тяжелых фракций особое внимание уделяется изучению оптических спектров инфракрасного (ИК) диапазона [6], в которых присутствует большое количество характерных узких пиков, облегчающих расшифровку молекулярных структур [6].

Спектры видимого и ультрафиолетового диапазонов в большинстве случаев описываются достаточно гладкими кривыми [3], не содержащими характерных пиков, и поэтому считаются менее информативными. Однако само отсутствие характерных особенностей в этих спектрах непосредственно связано со свойствами тяжелых нефтяных фракций. Специфическая коричневатая окраска является одним из типичных признаков смол и асфальтенов [7, 8] и обусловлена присутствием широких электронных полос поглощения в видимом и ультрафиолетовом диапазоне. Изучению спектров абсорбции в этом диапазоне посвящен цикл работ [9–11], в которых использование низкоконтрированных растворов нефти позволило выявить ряд резонансных полос в ультрафиолетовой (УФ) и видимой областях спектра. Тем самым был продемонстрирован потенциал УФ и видимой абсорбционной спектроскопии для исследования образцов природной нефти.

Существенным дополнением к абсорбционной спектроскопии могли бы служить методы поляризационной спектроскопии: естественная оптическая активность и магнитооптические эффекты. В обеих ситуациях основным исследуемым эффектом является круговой дихроизм — естественный (КД) и магнитный круговой дихроизм (МКД). Естественная оптическая активность нефти связана, главным образом, с атомами углерода, занимающими асимметричные позиции, т.е. связанными с четырьмя разными атомами или радикалами. Оптическая активность чрезвычайно чувствитель-

на к любым изменениям строения вещества и к межмолекулярному взаимодействию, поэтому она может дать ценную информацию о природе заместителей в молекулах (как органических, так и комплексных неорганических соединений), об их конформации, внутреннем вращении и т.д. Магнитооптическая активность связана с присутствием в нефти или продуктах ее переработки комплексов переходных металлов. Наряду с широко применяющимися при анализе нефти методами абсорбционной спектроскопии спектроскопия оптической и магнитооптической активности дает дополнительные возможности экспресс-анализа и более глубокого лабораторного анализа вещества. В работах [12–14] спектроскопия естественного КД была впервые применена для исследования структурных особенностей нефтяных систем. Однако эти публикации вызвали полемику [15], связанную с некоторыми недостатками техники исследования КД. Подобных недостатков лишена спектроскопия МКД. Спектры МКД, как правило, характеризуются узкими линиями, что позволяет получать достоверную информацию об оптических резонансах в веществе. В органической химии спектроскопия МКД применяется достаточно широко (например, [16, 17]), в то же время данные об исследовании МКД природных нефтей, насколько нам известно, в литературе отсутствуют.

В связи с этим в настоящей работе решались следующие задачи: установление возможности наблюдения МКД в растворах нефти и ее производных из различных месторождений; сопоставление спектров МКД, оптического поглощения и ЭПР с данными об элементном составе образцов, полученными с помощью рентгеновского флуоресцентного анализа (РФА); выяснение природы магнитооптической активности и особенностей наблюдаемых спектров МКД.

ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исследованы три вида образцов природной нефти различного происхождения – татарская (Н1), монгольская (Н2) и западно-сибирская (Н3) (“пихтовое” месторождение) нефти. Нефть растворяли в петролейном эфире или толуоле в требуемых концентрациях. В работе также исследовали растворы асфальтита “оренбургского” месторождения (А1) и асфальтенов “пихтового” (А2) и “оренбургского” (А3) месторождений в толуоле. Все оптические и магнитооптические измерения проведены как для растворов, так и для растворителей в идентичных кюветах.

Определение элементного состава указанных образцов проводили методом РФА с использованием установок ЭДРС ARL Quant`x (в Центре коллективного пользования Сибирского федерального университета) и ARL Advant`x (в анали-

тической лаборатории Института катализа СО РАН). Регистрация спектров осуществлялась с применением точечного коллиматора. Для регистрации спектров ЭПР использовали радиоспектрометр Bruker ELEXSYS 500, оснащенный приставкой, позволяющей работать в диапазоне температур от 77 до 500 К. Регистрация спектров оптического поглощения в области 250–2250 нм проведена с использованием прибора Shimadzu UV-3600.

МКД в области 500–650 нм измеряли на установке для спектро-поляризметрических исследований, изготовленной в Институте физики на базе монохроматора МДР-12. При этом была использована модуляция состояния поляризации световой волны – от правой до левой круговой поляризации. Модулятор представляет собой призму из плавленого кварца с приклеенным к ней пьезокерамическим элементом. Подача на пьезокерамический элемент переменного электрического сигнала частоты ω , соответствующей частоте собственных колебаний системы, приводит к возбуждению в кварцевой призме стоячей упругой волны. В отсутствие акустического возбуждения призма является оптически изотропной. При прохождении через нее полуволны сжатия направление распространения акустического возбуждения (вдоль горизонтальной оси призмы) становится “медленной” осью призмы. При прохождении второй полуволны – полуволны растяжения – картина изменяется на противоположную: ось растяжения становится “быстрой” осью призмы. Если на призму падает линейно поляризованный свет с плоскостью поляризации, повернутой на угол 45° по отношению к горизонтальной оси призмы, то при возбуждении в ней стоячей акустической волны на выходе свет будет поляризован по кругу, притом попеременно, либо по правому, либо по левому с частотой акустических колебаний призмы. При наличии в исследуемом образце МКД коэффициенты поглощения световых волн, поляризованных по правому и левому кругу относительно направления магнитного момента образца, различаются, благодаря чему световой поток, прошедший через образец и падающий затем на фотоумножитель, оказывается модулированным по интенсивности. Постоянную составляющую фототока умножителя при изменении длины световой волны поддерживали на одном уровне, и, таким образом, переменный сигнал на выходе фотоумножителя был пропорционален значению МКД. Магнитный круговой дихроизм измеряли как разность сигналов при двух противоположных направлениях внешнего магнитного поля. Калибровку абсолютного значения МКД производили по методике, описанной в [18]. Измерения МКД были проведены в магнитном поле 0.5 Тл при комнатной температу-

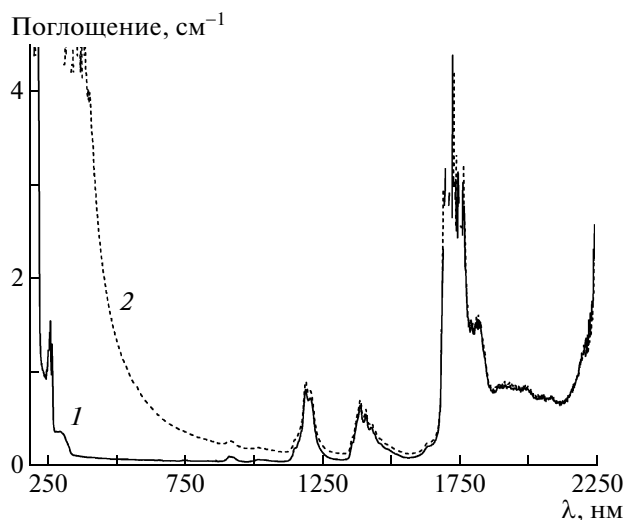


Рис. 1. Спектры поглощения бензина (1) и раствора нефти Н1 (2).

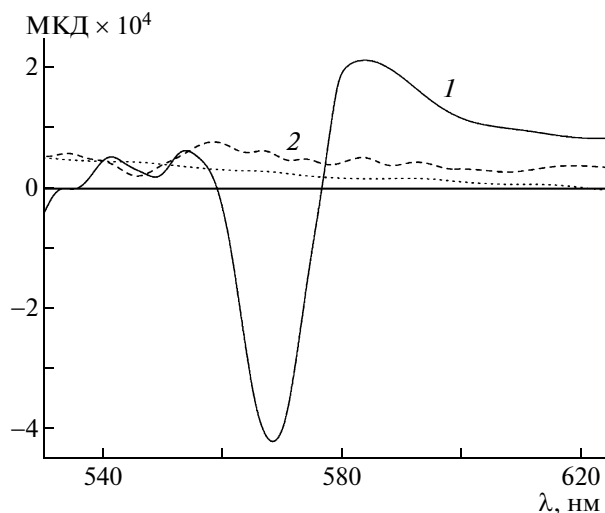


Рис. 3. Спектры МКД раствора нефти Н1 концентрации 1.6% (1), нефти Н2 такой же концентрации (2) и растворителя – петролейного эфира (пунктир).

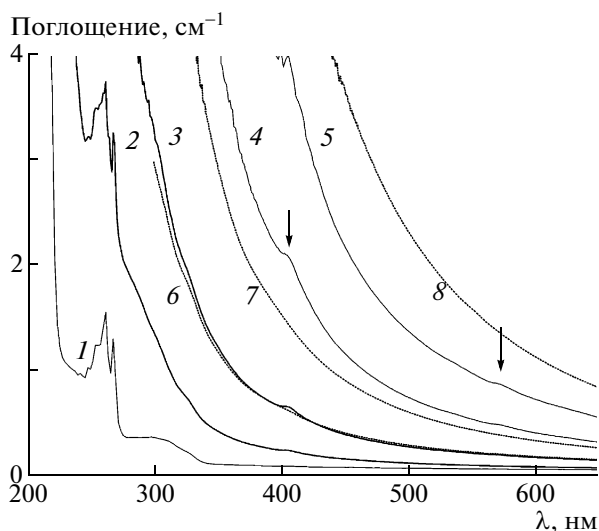


Рис. 2. Спектры поглощения бензина (1) и растворов нефти Н1 (0.006 (2), 0.025 (3), 0.1 (4), 0.2% (5)) и раствора нефти Н2 (0.025 (6), 0.1 (7), 0.6% (8)).

ре. Погрешность измерения МКД составляла 10^{-5} , спектральное разрешение $\sim 20 \text{ см}^{-1}$.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 показаны обзорные спектры поглощения петролейного эфира, который выступал в качестве растворителя, и раствора образца нефти Н1 с концентрацией 0.2 вес. %. Видно, что для длин волн более 1000 нм, эти спектры полностью совпадают. В этой области наблюдается множество узких полос, соответствующих известным литературным данным. В коротковолновой обла-

сти спектра поглощение в образце нефти резко возрастает. На рис. 2 приведена коротковолновая область спектров поглощения для петролейного эфира и растворов нефти Н1 и Н2 различных концентраций. Край сильного поглощения растворов нефти существенно сдвинут в длинноволновую область по сравнению с краем поглощения петролейного эфира, что особенно сильно проявляется для образца нефти Н1. На краю поглощения для растворов нефти Н1 заметны особенности – вблизи 400 нм и значительно более слабая в окрестности 570 нм. В спектре раствора нефти Н2 эти особенности не наблюдаются. Для образца Н1 просматривается также отклонение от плавного хода края поглощения в районе 320 нм и выраженный структурированный пик вблизи 250 нм. Две последние особенности наблюдаются и в спектре растворителя, что свидетельствует о сохранении компонентов, ответственных за коротковолновое поглощение, в процессе получения петролейного эфира из нефти. Особенности в спектре поглощения образцов нефти при этих длинах волн были отмечены ранее рядом авторов. Так, например, в [11] путем вычитания гладкой кривой сильного поглощения из измеренной кривой был выявлен максимум поглощения при 400 нм и структурированная полоса в области 550–650 нм, отнесенные авторами к порфириновым комплексам ионов ванадила.

Сильное поглощение практически не позволяет измерить МКД в районе 400 нм. В то же время в области $\sim 570 \text{ нм}$, где в спектре поглощения образца Н1 наблюдается едва заметная особенность (рис. 2), нам удалось обнаружить четкий спектр МКД (рис. 3). Основная несимметричная S-образная линия МКД соответствует центру тяжести

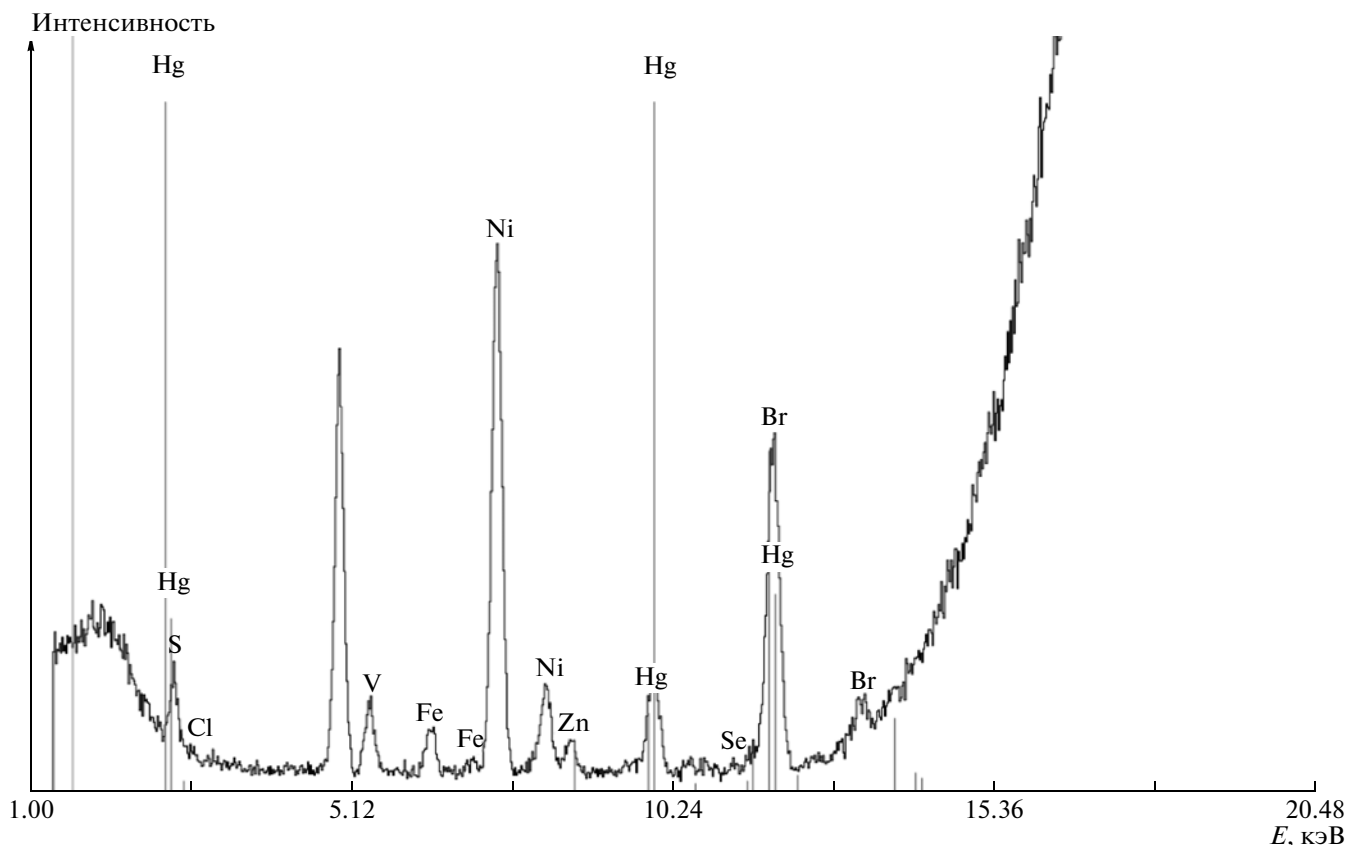


Рис. 4. Часть спектра рентгеновской флуоресценции образца нефти № 1, записанного на установке ARL Quant'x.

наблюдаемой особенности (рис. 2). С коротковолновой стороны от этой линии при более высоких концентрациях видны еще два слабых пика, которые можно сопоставить с линией поглощения при 530 нм, наблюдавшейся ранее в работе [14]. Для образца Н2 интенсивность сигнала МКД крайне мала.

Для выяснения природы магнитооптической активности тяжелых нефтяных фракций нами проведен сравнительный анализ элементного состава образцов. Во всех исследованных образцах концентрация основных элементов (H, C, O, N) нефти составляет от 95 до 99.8 вес. %. Остальную массу составляют примесные элементы от Mg до Hg. На рис. 4 приведен спектр рентгеновской флуоресценции для татарской нефти, включаю-

щий только примесные элементы. За единицу принято общее содержание этих элементов. В таблице приведен общий элементный состав трех образцов нефти (Н1–Н3). Видно, что элементы переходной группы содержатся во всех образцах, но в сильно различающихся концентрациях. Так, максимальная концентрация ванадия наблюдается в татарской нефти (0.019 вес. %), в то время как в монгольской нефти (образец Н2) в пределах чувствительности метода РФА ванадий обнаружить не удается. Увеличение содержания ванадия в нефти сопровождается увеличением концентрации серы.

Обращает на себя внимание тот факт, что спектры МКД наблюдаются для образца Н1 с наибольшей концентрация ванадия, в то время как

Содержание элементов в образцах нефти различного происхождения (вес. %) по данным РФА, полученным на установке ARL Advant'x

Образец нефти (происхождение)	H, C, O, N	Mg	S	Cl	V	Fe	Ni
Н1 (татарское)	95.2339	0.0369	4.7037	–	0.0193	0.0011	0.0051
Н2 (монгольское)	99.7824	–	0.1969	0.0182	–	0.0006	0.0019
Н3 (зап.-сибирское)	98.8000	–	1.196	–	0.0019	0.001	0.0011

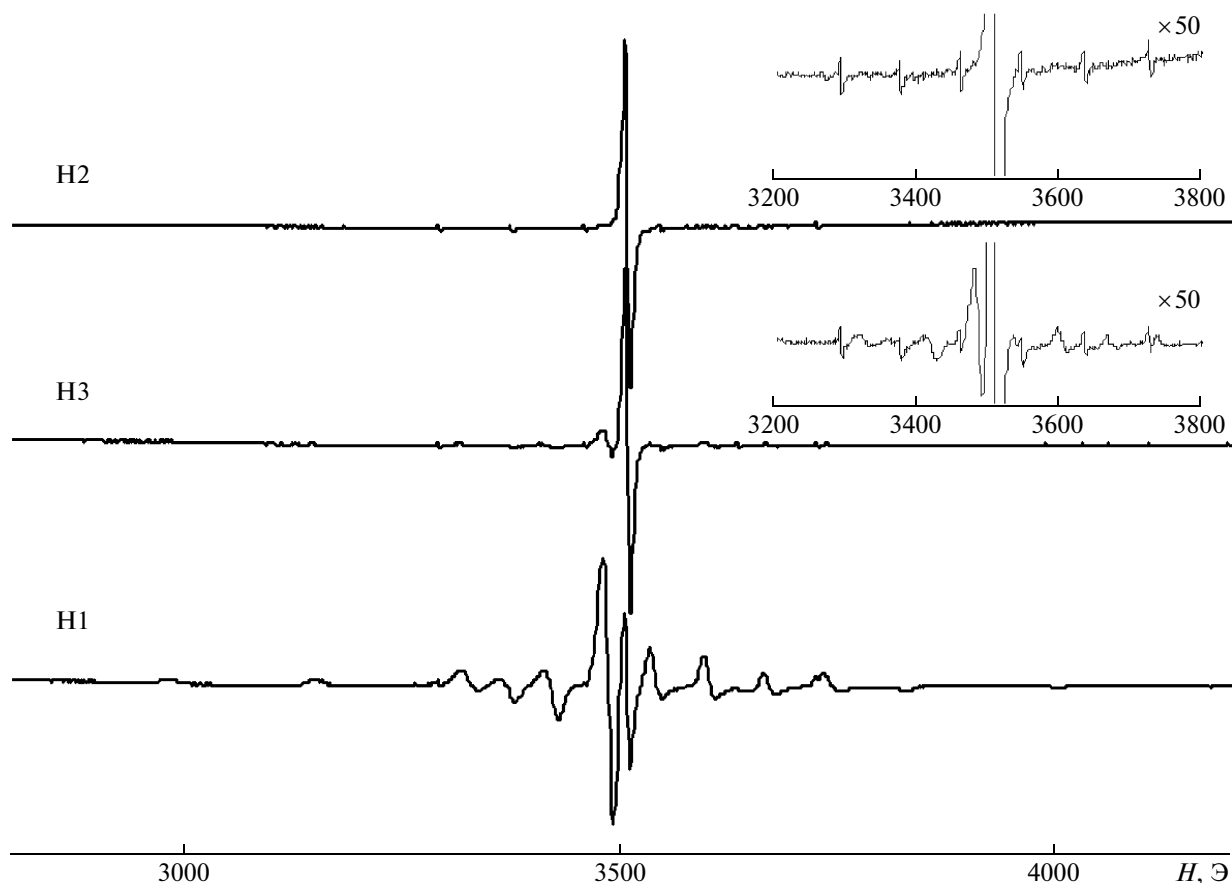


Рис. 5. Спектры ЭПР образцов нефтей Н1–Н3, нормированные на массу образца и зарегистрированные в присутствии эталона Mn^{2+} в MgO . $T_{рег} = 300$ К.

образцы монгольской нефти, в которых ванадий не обнаружен, не проявляют магнитооптической активности. Можно предположить, что наблюдаемые эффекты связаны с присутствием ванадия,

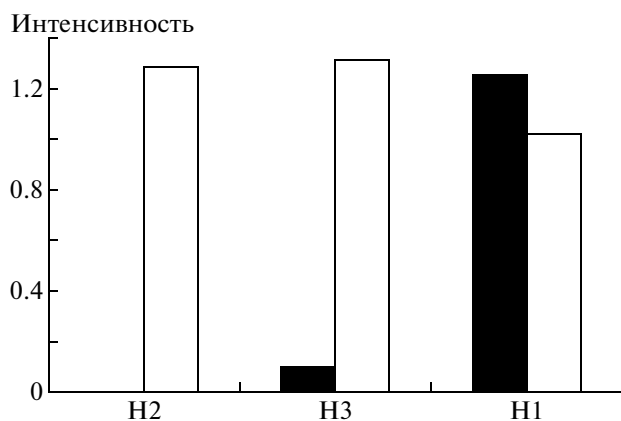


Рис. 6. Нормированная интегральная интенсивность спектров ЭПР комплексов ванадила (темные столбики) и синглета радикальной природы (светлые столбики) в образцах нефтей Н1, Н2 и Н3.

который, как известно, входит в состав нефти в виде порфириновых комплексов VO^{2+} .

Для выяснения роли ионов VO^{2+} в магнитооптической активности нефти нами проведен анализ спектров ЭПР образцов нефтей Н1–Н3 (рис. 5). Оказалось, что в отсутствие насыщения резонансного сигнала нормированная на массу интегральная интенсивность спектра ЭПР комплексов ванадила максимальна в образце Н1 (татарская нефть), в то время как синглет радикального происхождения в татарской нефти имеет наименьшую интенсивность по сравнению с другими образцами (рис. 6). Полученные результаты указывают на то, что МКД действительно наблюдается в образцах нефти с наибольшей концентрацией ванадиевых порфиринов.

На рис. 7 приведена серия спектров МКД для различных концентраций нефти Н1 в петролейном эфире. Видно, что при уменьшении концентрации нефти амплитуда сигнала падает. При этом, хотя интенсивность коротковолновых максимумов спадает несколько быстрее по сравнению с интенсивностью основного максимума, общая форма спектра сохраняется, что указывает

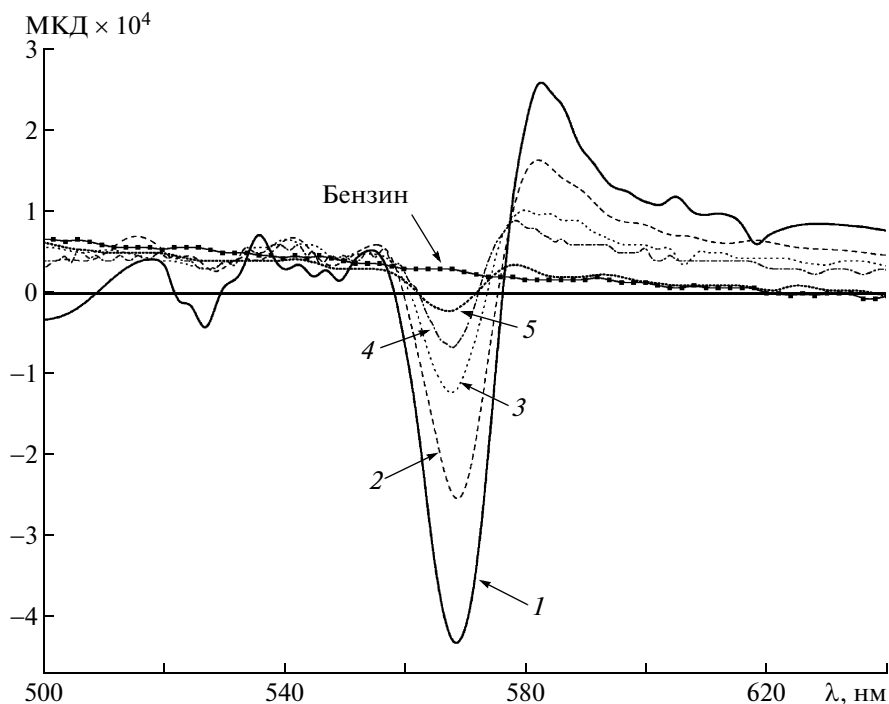


Рис. 7. Спектры МКД растворов нефти Н1 в петролейном эфире при различной концентрации нефти: 1.6 (1), 0.6 (2), 0.4 (3), 0.2 (4), 0.1% (5).

на специфичность спектров МКД для нефти определенного состава. Таким образом, можно сделать вывод о том, что необходимым условием наличия МКД в образцах нефти действительно является присутствие в них ионов ванадия в виде порфириновых комплексов ванадила.

Остается, однако, открытым вопрос: является ли это условие достаточным? Известно, что переходные металлы, включая ванадий, сконцентрированы преимущественно в тяжелых нефтяных фракциях, в частности в асфальтенах. На рис. 8 показано распределение примесных элементов в образцах асфальтенов и асфальтитов А1–А3, нормированное на общую массу примесей в каждом образце. Все три образца содержат значительное количество ванадия, а также небольшое количество никеля. При этом возрастание концентрации ванадия от образца к образцу сопровождается и увеличением концентрации никеля. Обратная картина наблюдается для серы: чем больше в образце ванадия, тем меньше серы.

На рис. 9 показан участок спектров МКД для образцов производных нефти А1–А3. Как и следовало ожидать для образцов, полученных из нефти одного происхождения, форма спектров МКД совпадает для асфальтита (А1) и асфальтена (А3) «оренбургского» месторождения; в образце асфальтена А2, выделенного из западно-сибирской нефти, спектры МКД не наблюдаются. Амплитуда сигнала в образцах А1 и А3 уменьшается

с уменьшением концентрации ванадия, как это видно из сравнения гистограмм на рис. 8 и кривых на рис. 9, но прямая пропорциональность между этими величинами отсутствует.

Таким образом, можно сделать вывод о том, что наличие ионов V^{4+} не является достаточным условием для наблюдения спектров МКД. Действительно, например, образец А2 по данным

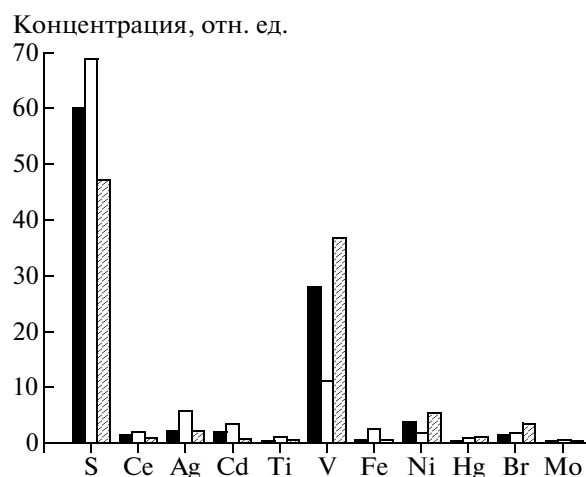


Рис. 8. Относительное содержание атомов элементов от серы до молибдена в образцах А1 (черные столбики), А2 (светлые столбики), А3 (серые столбики) по данным, полученным на установке ARL Quant'x.

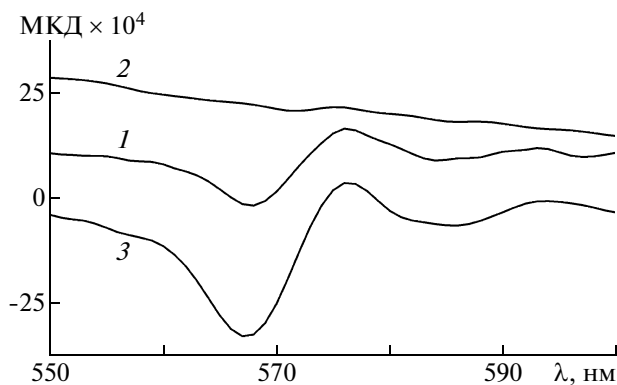


Рис. 9. Магнитный круговой дихроизм при комнатной температуре: асфальтит оренбургский (1), асфальтен "пихтовая" платформа (2), асфальтен оренбургский (3).

РФА и ЭПР содержит заметное количество ванадия в виде комплексов ванадила, при этом МКД в образце не наблюдается.

Различная форма спектров МКД для образцов нефти различного происхождения, а также зависимость интенсивности наблюдаемых линий МКД от концентрации нефти в растворе и, как следствие, от концентрации комплексов ванадила в исследуемом образце позволяют предположить сильное влияние окружения иона ванадия на формирование спектра МКД природных нефтей. Особенности в оптических спектрах ванадила, как правило, связывают как с электронными переходами $d-d$ в ионе V^{4+} , так и с переходом с переносом заряда V^+-O^- . Так, например, в кристалле диглицина хлорида кальция $[(NH_2CH_2COOH)_2 \cdot CaCl_2 \cdot 4H_2O]$, допированном VO^{2+} , в спектре поглощения наблюдались четыре полосы при 682, 646, 479 и 382 нм [4]. Три длинноволновые полосы были отнесены к переходам $d-d$ ${}^2B_{2g} \rightarrow {}^2E_g$ ($d_{xy} \leftrightarrow d_{xz}, yz$), ${}^2B_{2g} \rightarrow {}^2B_{1g}$ ($d_{xy} \leftrightarrow d_{x^2-y^2}$) и ${}^2B_{2g} \rightarrow {}^2A_{1g}$ ($d_{xy} \leftrightarrow d_z$) соответственно. Коротковолновая полоса была сопоставлена с переходом с переносом заряда между связывающей (e_π^b) и антисвязывающей (b_2) орбиталями. Разумно предположить, что наблюдаемые нами хорошо разрешенная полоса МКД при 570 нм и более слабая особенность при 530 нм обусловлены переходами ${}^2B_{2g} \rightarrow {}^2E_g$ и ${}^2B_{2g} \rightarrow {}^2B_{1g}$. Расстояние между центрами тяжести этих полос (40 нм) приблизительно соответствует аналогичному расстоянию в вышеупомянутом кристалле — 36 нм. Если пользоваться дальше этой аналогией, то полоса, соответствующая переходу ${}^2B_{2g} \rightarrow {}^2A_{1g}$, должна наблюдаться вблизи 430 нм. Именно в этой области наблюдается особенность в спектре поглощения (рис. 2). Некоторый сдвиг основной полосы МКД (570 нм) при

уменьшении концентрации нефти в растворе может свидетельствовать об уменьшении аксиальной составляющей кристаллического поля, т.е. о небольшом изменении конформации ванадила. Такая возможность рассматривалась ранее в [11].

Полученные результаты свидетельствуют о том, что спектры МКД содержат информацию об особенностях природных нефтей и их тяжелых фракций, которая может существенно дополнить данные абсорбционной спектроскопии. Регистрация и анализ спектров МКД нефти может составить основу нового метода аттестации природной нефти (включая тяжелые нефтяные фракции) и продуктов ее переработки.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованы оптические и магнитооптические спектры образцов природной нефти различного происхождения и их тяжелых фракций в видимом диапазоне оптического излучения. Обнаружен МКД нефти в области длин волн ~ 550 нм. Сопоставление спектров МКД, оптического поглощения и ЭПР с элементарным составом нефтей показало, что наблюдаемая магнитооптическая активность обусловлена присутствием комплексов ванадила в исследованных образцах. Показано, что форма спектров МКД зависит от происхождения нефти, а их интенсивность пропорциональна концентрации нефти в растворе. Проведенный анализ наблюдаемых спектров позволил высказать предположение о том, что наблюдаемый МКД обусловлен электронными переходами $d-d$ в четырехвалентных ионах ванадия.

Обнаруженная магнитооптическая активность природной нефти может стать основой уникального метода анализа состава и свойств нефтей различного происхождения и их тяжелых фракций.

Авторы выражают благодарность Л.С. Борисовой за любезно предоставленные образцы.

Работа выполнена в рамках междисциплинарного интеграционного проекта СО РАН 2009–2011 гг. № 118.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tynan E.C., Yen T.F. // Fuel. 1969. V. 48. P. 191–208.
2. Mullins O.C., Sheu E.Y. Structure and Dynamics of Asphaltenes. N.Y.: Plenum press, 1998. 438 p.
3. Kripal R., Singh P. // J. Magn. Mater. 2006. V. 307. P. 308.
4. Viswanath A.K. // J. Chem Phys. 1977. V. 67. P. 3744.
5. Kripal R., Bajpai M. // J. All. Comp. 2010. V. 490. P. 5–10.
6. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. М.: Химия, 1969.

7. Сергиенко С.Г., Таимова Б.А., Талалаев Е.И. Высокомолекулярные неуглеводородные соединения нефти. М.: Наука, 1979. 269 с.
8. Поконова Ю.В. Химия высокомолекулярных соединений нефти. Л.: Изд-во. ЛГУ, 1980. 172 с.
9. Evdokimov I.N., Eliseev N.Yu., Akhmetov B.R. // Petr. J. Sci. Eng. 2003. V. 37. P. 135.
10. Goncalves S., Castillo J., Fernandez A., Hung J. // Fuel. 2004. V. 83. P. 1823.
11. Евдокимов И.Н., Лосев А.П. Нефтегазовое дело. 2007. Вып. 1. С. 25.
12. Potapov A.V., Kolyakov S.F., Krasheninnikov V.N. // J. Coll. Interface Sci. 2006. V. 303. P. 159.
13. Потопов А.В., Кольяков С.Ф., Крашенинников В.Н., Думеш Б.С. // Технологии нефти и газа. 2006. Т. 6. С. 58.
14. Potapov A.V., Kolyakov S.F., Krasheninnikov V.N., Syunyaev R.Z. // Energy and Fuels. 2008. V. 22. P. 561.
15. Evdokimov I.N., Losev A.P. // Energy and Fuels. 2008. V. 22. P. 2470.
16. Muranaka A., Matsumoto Y., Uchiyama M., Jiang J.Z., Bian Y.Z., Ceulemans A., Kobayashi N. // Inorg. Chem. 2005. V. 44. № 11. P. 3818–3826.
17. Kobayashi N., Fukuda T. // Bull. Chem. Soc. Japan. 2009. V. 82. № 6. P. 631–663.
18. Костюк Г.К., Галанов Е.К., Лейкин М.В. // ОМП. 1976. Т. 5. С. 28–34.