

**Федеральное государственное автономное образовательное учреждение  
высшего профессионального образования  
«Казанский (Приволжский) федеральный университет»**

*На правах рукописи*

ВОЛОДИН МИХАИЛ АЛЕКСАНДРОВИЧ

**ИССЛЕДОВАНИЕ ДИНАМИКИ СЛОЖНЫХ УГЛЕВОДОРОДНЫХ  
СИСТЕМ МЕТОДАМИ ВЫСОКОЧАСТОТНОГО ЭПР**

01.04.07 – физика конденсированного состояния

*Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук*

Научный руководитель:

к.ф.-м.н., доцент

Орлинский С.Б.

**Казань — 2015**

## СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
ГЛАВА 1. ПРОБЛЕМАТИКА И ПЕРСПЕКТИВЫ СЛОЖНЫХ УГЛЕВОДОРОДНЫХ СИСТЕМ.....	13
1.1. Актуальные для изучения объекты нефтегазовой промышленности ...	13
1.1.1. Высоковязкие нефти .....	13
1.1.2. Влажный газ.....	14
1.2. Асфальтены: структура и свойства.....	17
1.2.1. Структура .....	17
1.2.2. Агрегация асфальтенов.....	21
1.2.3. Проблемы, вызываемые асфальтенами в нефти .....	23
1.2.4. Применение асфальтенов .....	26
1.3. Обзор существующих применений методов ЭПР в исследованиях сложных углеводородных систем .....	33
1.3.1. Традиционные применения.....	33
1.3.2. Фотодеградация нефти и нефтепродуктов .....	34
1.3.3. Определение расхода и компонентного состава мультифазного потока .....	36
1.3.4. Миниатюрные спектрометры ЭПР для мониторинга свойств нефти .....	40
1.3.5. Применение методов динамической ядерной поляризации .....	42
для ЯМР каротажа.....	42
ГЛАВА 2. ПРИМЕНЕНИЕ ТЕХНИКИ ЭПР-СПЕКТРОСКОПИИ И ПРЕИМУЩЕСТВА ВЫСОКОЧАСТОТНОГО ЭПР.....	46
2.1. Чувствительность и разрешающая способность ЭПР спектрометров ..	46
2.2. Особенности импульсных методик ЭПР.....	53
2.3. Преимущества высокочастотного ЭПР .....	56
ГЛАВА 3. ИЗМЕРЕНИЕ РАСХОДА ВЛАЖНОГО ГАЗА .....	67
ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЯ АСФАЛЬТЕНОВ МЕТОДАМИ ЭПР .....	79

4.1. Изучение взаимодействия между «свободными» радикалами и ванадил-порфириновыми комплексами .....	79
4.1.1. Материалы и методы.....	79
4.1.2. Спектры ЭПР порошков асфальтенов и измерение времени релаксации «свободных» радикалов и ванадил-порфириновых комплексов .....	80
4.1.3. Спектральная спиновая диффузия парамагнитных центров в асфальтенах.....	87
4.2. Возможности высокочастотного ЭПР при изучении нефти .....	90
4.2.1. Материалы и методы.....	90
4.2.2. Спектры ЭПР образцов нефти .....	91
ГЛАВА 5. СВЯЗЬ СПЕКТРОВ ЭПР И ВРАЩАТЕЛЬНОЙ ПОДВИЖНОСТИ ВАНАДИЛ-ПОРФИРИНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ ВЫСОКОВЯЗКОЙ НЕФТИ ПРИ ТЕПЛОВОМ ВОЗДЕЙСТВИИ .....	97
5.1. Материалы и методы .....	97
5.2. Определение времени вращательной корреляции парамагнитного комплекса $VO^{2+}$ .....	99
5.3. Температурная зависимость спектров ЭПР ванадил-порфириновых комплексов.....	102
5.4. Границы определения времени вращательной корреляции ванадил-порфириновых комплексов по данным ЭПР X- и W-диапазона .....	105
ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....	109
ПУБЛИКАЦИИ АВТОРА ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ .....	111
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	113

## ВВЕДЕНИЕ

Данная диссертационная работа посвящена исследованию наиболее актуальных типов сложных углеводородных систем, таких как влажный газ, асфальтены, битумы и тяжелые нефти стационарными и импульсными методами ЭПР на частотах 9,5 и 95 ГГц.

### Актуальность темы исследования

Парамагнитные свойства углеводородов и их производных известны со временем классической работы Гарифьянова и Козырева [1]. Метод электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) давно известен, как один из самых информативных методов исследования систем, содержащих парамагнитные центры, однако его применение в нефтеразведке и нефтепереработке в основном ограничивается стандартным детектированием наличия асфальтенов и комплексов, содержащих элементы группы железа (ванадий, никель и др.) [1 - 4].

Асфальтены являются одними из самых высокомолекулярных компонентов нефти, их концентрация напрямую влияет на вязкость нефти [5]. Вязкость же, как известно, является ключевым параметром в задачах переработки и транспортировки нефти. В вязкой нефти ответственные за парамагнетизм центры содержатся в основном в асфальтенах [6].

Между тем молекулярная структура асфальтенов до сих пор полностью не изучена [7, 8]. Современные коммерческие спектрометры ЭПР, позволяющие проводить измерения на разных частотах с использованием импульсных техник, обладают повышенной чувствительностью, спектральным и временным разрешением и могут дать дополнительные, недоступные стандартным техникам, данные. В последнее время частота, используемая в стационарном высокочастотном ЭПР, достигла значений вплоть до 1 ТГц, и около 300 ГГц в импульсном режиме; при этом диапазон

используемых магнитных полей составляет 3-15 Тл [9, 10]. Применительно к асфальтенам ЭПР спектроскопия способна предоставить информацию как о стабильных «свободных» радикалах (СР), связанных с полиароматическим конденсированным ядром молекулы асфальтенов, так и о ванадил-порфириновых парамагнитных комплексах в целом.

Исследование физико-химических свойств асфальтенов имеет большое значение как один из ключевых аспектов совершенствования технологий добычи, транспортировки и переработки тяжелой нефти и битумов. Задача приобретает всё большую актуальность, поскольку запасы этих ресурсов на сегодняшний день уже превышают запасы обычной (легкой) нефти, а по мере продолжающегося роста добычи лёгкой нефти доля тяжелой в структуре запасов углеводородов будет возрастать [11]. Молекулярная структура асфальтенов является предметом для изучения, и дополнительные сведения по результатам ЭПР исследований (в том числе на высокой частоте) о динамике и окружении парамагнитных центров в асфальтенах необходимы для решения проблем добычи и транспортировки тяжелой нефти.

Запасы тяжелой нефти и битумов в Республике Татарстан по разным оценкам составляют от 1,5 до 7 млрд. т. Крупнейшими месторождениями являются Южно-Ашальчинское, Ашальчинское и Мордово-Кармальское. Рациональное природопользование и комплексное освоение ресурсов углеводородного сырья являются одними из приоритетных направлений развития науки, технологий и техники согласно распоряжению №2006-р Кабинета Министров Республики Татарстан от 08.11.2012 г.

Другим актуальным вопросом является возможность точного измерения трехкомпонентных (вода-нефть-газ) потоков добываемого углеводородного сырья без предварительного сепарирования. Необходимость учета таких сред диктуется как экологическими соображениями, так и в целях энергосбережения. Газ с высоким содержанием воды и газового конденсата особенно труден для измерений в связи со многими особенностями, и способы повышения точности его учета,

несомненно, имеют большие перспективы для применения в промышленности.

Целью диссертационной работы являлось исследование актуальных типов сложных углеводородных систем, таких как влажный газ, асфальтены, битумы и тяжелые нефти стационарными и импульсными методами ЭПР на частотах 9,5 и 95 ГГц. В качестве объектов исследования использовались порошки асфальтенов, выделенные из нефти и технических битумов, асфальтены растворенные в сырой нефти, в том числе в высоковязкой, а также лабораторные модели влажного газа.

### Основные задачи

1. Создание нового высокоточного метода измерения расхода влажного газа, а также определения объемной доли воды в потоке влажного газа при транспортировке по трубопроводу с использованием метода ЭПР и спиновых парамагнитных зондов в качестве веществ-индикаторов.

2. Определение возможностей современных методов мультичастотного ЭПР (на частотах 9,5 и 94 ГГц) для изучения динамики и установления структуры асфальтенов в сырой нефти. Соотнесение полученных данных с общепринятыми моделями асфальтенов.

3. Определение спектроскопических и релаксационных параметров для контроля качества и классификации нефтей различных месторождений.

4. Исследование динамики асфальтеновых комплексов и возможности определения оптимальной температуры подогрева различных типов высоковязкой нефти при ее добыче по данным метода ЭПР.

### Научная новизна

1. Предложен способ определения расхода влажного газа, основанный на зависимости степени разбавления вещества индикатора от величины расхода измеряемого вещества, при известном расходе и начальной концентрации вещества индикатора. Впервые в качестве вещества индикатора применены парамагнитные зонды двух различных типов, измерение концентрации которых производится методами ЭПР.

2. Показано, что времена продольной и поперечной релаксации ( $T_1$  и  $T_2$ ) СР и ванадил-порфириновых комплексов, содержащихся в асфальтенах, могут служить параметрами для контроля качества и классификации нефтий различных месторождений.

3. Впервые обнаружена спектральная спиновая диффузия, наблюдаемая в распаде поперечной намагниченности СР молекул асфальтенов. Показано, что она обусловлена наличием в непосредственной близости от СР ванадил-порфиринового комплекса. Обнаружено также и влияние магнитного момента СР на поперечную релаксацию ванадил-порфирина. Взаимная спектральная диффузия свидетельствует о расположении парамагнитных центров, относящихся к СР и ванадил-порфириновым комплексам, на расстоянии нескольких нанометров друг от друга и образовании единого комплекса за счет межмолекулярных взаимодействий, что согласуется с моделью асфальтенов Йена-Маллинса.

4. На основе анализа спектров ЭПР определено время корреляции вращательного движения ванадил-порфириновых комплексов в пределах 0,001 – 100 нс. Предложен эмпирический спектроскопический параметр для определения времени вращательной корреляции ванадил-порфириновых комплексов.

#### Научная и практическая значимость

Предложенный способ определения расхода влажного газа позволяет существенно увеличить точность измерений в метрологически слабо обеспеченной области измерений расхода влажного газа. Способ может быть применен в газодобывающей и газоперерабатывающей отраслях промышленности как непосредственно для учета углеводородных ресурсов, так и для поверки и калибровки стандартных сужающих устройств и других преобразователей расхода газа. Использование двух типов парамагнитных зондов обеспечивает возможность одновременного определения содержания воды и газового конденсата в потоке влажного газа.

Большинство существующих технологий онлайн мониторинга состава и свойств углеводородов в потоке используют измерения таких физических величин как диэлектрическая проницаемость, вязкость, электрическое сопротивление, и затем сопоставляют полученные данные с процентным содержанием отдельных компонентов потока и с изменениями в химическом составе нефти на основе калибровочных кривых для каждого сорта нефти. Метод ЭПР, напротив, позволяет проводить измерения концентрации без предварительной калибровки относительно сорта нефти, а использование парамагнитных зондов демонстрирует возможность получения распределения компонентов внутри потока и подтверждает перспективы применения ЭПР-томографии для нужд нефтедобычи и геологической разведки. Проведенные исследования в области измерений расхода влажного газа демонстрируют возможности ЭПР как метода определения количества и показателей качества углеводородов. Нахождение данного вида измерений в сфере государственного обеспечения единства измерений показывает необходимость аттестации метода в установленном порядке.

В настоящее время активно исследуется структура асфальтенов и возможность их рационального использования. Результаты ЭПР исследований парамагнитных центров в порошках и растворах асфальтенов дают более полную информацию о строении и динамике соответствующих систем, что, безусловно, полезно в свете возможного использования асфальтенов и их производных в качестве полупроводниковых материалов [12, 13].

Для спектров ЭПР нефти спектроскопический параметр - отношение интегральных интенсивностей линии ванадил-порфиринов к линии СР, наряду с релаксационными характеристиками предложен для классификации различных месторождений, и также может быть полезным в геологической разведке (например, при определении сообщаемости пластов).

В связи с развитием тепловых методов добычи высоковязкой нефти практический интерес представляет разработка теоретических основ и

методов анализа ее физико-химических характеристик при различной степени теплового воздействия. Информация о подвижности молекул при различной температуре, извлеченная из спектров ЭПР парамагнитных центров асфальтенов, в перспективе может использоваться для оценки оптимальной степени воздействия на углеводородные пласти.

Основные результаты, выносимые на защиту

1. Разработан способ определения расхода влажного газа с применением спиновых зондов в качестве вещества-индикатора. Экспериментально подтверждена работоспособность методики одновременного определения процентного содержания воды и газового конденсата в мультифазном потоке влажного газа. Построена калибровочная кривая зависимости интегральной интенсивности спектра ЭПР от концентрации вещества-индикатора и определены границы ее линейности.

2. В образцах асфальтенов и нефти с высокой точностью определены параметры  $g$ - и  $A$ -тензоров ванадил-порфириновых комплексов ( $g_{II} = 1,964 \pm 0,003$ ;  $g_{\perp} = 1,984 \pm 0,003$ ;  $A_{II} = 17,0 \pm 2,0$  мТл,  $A_{\perp} = 6,0 \pm 1,4$  мТл), а также  $g$ -фактор СР ( $g_{\perp} = 2,0028 \pm 0,0005$ ;  $g_{II} = 2,0040 \pm 0,0005$ ). Импульсными методами измерены времена релаксации СР и ванадил-порфириновых комплексов и обнаружены процессы спектральной диффузии в распаде поперечной намагниченности обоих типов парамагнитных центров. Для исследованных образцов нефти рассчитан спектроскопический параметр, равный отношению интегральных интенсивностей линии ванадил-порфиринов к линии СР. Показано, что этот параметр и релаксационные характеристики ( $T_1$  и  $T_2$ ) СР и ванадил-порфириновых комплексов, содержащихся в асфальтенах, могут служить в целях паспортизации нефтей различных месторождений.

3. Показано, что по спектрам ЭПР X-диапазона определены времена вращательной корреляции ванадил-порфириновых комплексов непосредственно в исходном сырье (образцах высоковязкой нефти) в пределах 0,01 – 100 нс и предложен эмпирический параметр для определения

времени вращательной корреляции ванадил-порфириновых комплексов. Получены температурные зависимости спектров ЭПР ванадил-порфириновых комплексов в диапазоне от 300 до 700 К. По скачкообразному изменению времени вращательной корреляции ванадил-порфириновых комплексов при температуре около 500 К зарегистрированы фазовые переходы молекул асфальтенов.

Достоверность результатов определяется их воспроизводимостью, в том числе при использовании в исследованиях различных образцов; соответствием результатов моделирования экспериментальным данным; согласованностью данных ЭПР с результатами, полученными на основе анализа компонентного состава нефти.

### Апробация работы

Основные результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на следующих конференциях: XV-XVI International Youth Scientific Schools «Actual problems of magnetic resonance and its application» (Kazan, Russia, 2012, 2013), итоговая конференция «Образование и наука» Казанского Федерального Университета за 2013 г. (Казань, Россия, 2014).

### Публикации

Основные результаты работы описаны в патенте РФ на изобретение [A1] и опубликованы в трех статьях в рецензируемых научных журналах. Из них две публикации в международных журналах [A3, A4] и одна публикация в российском журнале [A2], входящем в перечень научных изданий ВАК. Результаты работы также отражены в тезисах конференций [A5-A7].

### Личный вклад автора

Активное участие в постановке задач и планировании экспериментов, формулировке выводов и написании статей. Непосредственно автором проведены подготовка образцов, основная часть измерений методами ЭПР, анализ экспериментальных данных, а также написаны компьютерные программы для проведения численных расчетов и моделирования спектров ЭПР исследуемых парамагнитных центров.

### Структура диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, заключения, списка публикаций автора и списка литературы. Общий объем диссертации составляет 124 страницы, включая 32 рисунка и 7 таблиц. Список литературы содержит 116 наименований.

В первой главе описаны наиболее актуальные для изучения типы углеводородных систем, рассмотрены основные сведения о структуре и свойствах асфальтенов, возможности их полезного применения и проблемы, которые они вызывают при транспортировке нефти; а также приведен обзор существующих и перспективных ЭПР-применений в нефтегазовой промышленности.

Во второй главе на конкретных примерах перечислены основные преимущества высокочастотной ЭПР спектроскопии и импульсных методик по сравнению с традиционно используемой частотой 9,5 ГГц.

Третья глава диссертации посвящена разработке нового способа определения расхода влажного газа с применением метода ЭПР и спиновых зондов; способ позволяет с высокой точностью определить процентное содержание воды и газового конденсата во влажном газе и скорректировать показания преобразователей расхода сухого газа по результатам анализа спектральных характеристик отобранных из потока проб.

В четвертой главе приведены результаты исследования образцов асфальтенов и сырой нефти методами высокочастотного ЭПР. Определены времена релаксации и показано существование спектральной спиновой диффузии парамагнитных центров в асфальтенах.

Пятая глава посвящена изучению на основе анализа спектров ЭПР вращательной подвижности ванадил-порфириновых комплексов высоковязкой нефти при тепловом воздействии.

Диссертационная работа выполнена в лаборатории магнитной радиоспектроскопии и квантовой электроники им. С.А. Алътшулера при кафедре квантовой электроники и радиоспектроскопии Института физики Казанского федерального университета.

## ГЛАВА 1

**ПРОБЛЕМАТИКА И ПЕРСПЕКТИВЫ  
СЛОЖНЫХ УГЛЕВОДОРОДНЫХ СИСТЕМ**

**1.1. Актуальные для изучения объекты нефтегазовой промышленности**

**1.1.1. Высоковязкие нефти**

Согласно наиболее широко используемой в мировой практике классификации [11] тяжелыми или высоковязкими нефтями считаются углеводородные жидкости с плотностью более  $920 \text{ кг}/\text{м}^3$  и вязкостью от 10 до  $10000 \text{ мПа}\cdot\text{с}$ . Очень часто месторождения высоковязкой нефти представляют собой сложную многопластовую систему, в которой различные этажи нефтеносности имеют отличные друг от друга свойства пластового флюида.

Существуют различные способы разработки залежей тяжелой нефти и природных битумов, которые различаются технологическими и экономическими характеристиками. Применимость той или иной технологии разработки обуславливается геологическим строением и условиями залегания пластов, физико-химическими свойствами пластового флюида, состоянием и запасами углеводородного сырья, климатогеографическими условиями и т.д.

Одной из передовых технологий по добыче тяжелой нефти является парогравитационный дренаж. В классическом описании [14, 15] эта технология требует бурения двух горизонтальных скважин, расположенных параллельно одна над другой, через нефтенасыщенные толщины вблизи подошвы пласта. Верхняя горизонтальная скважина используется для нагнетания пара в пласт и создания высокотемпературной паровой камеры. За счет переноса тепла осуществляется разогрев зоны пласта между

добывающей и нагнетательной скважинами, снижается вязкость нефти в этой зоне и, тем самым, обеспечивается гидродинамическая связь между скважинами. На основной стадии добычи производится уже нагнетание пара в нагнетательную скважину. Закачиваемый пар, из-за разницы плотностей, пробивается к верхней части продуктивного пласта, создавая увеличивающуюся в размерах паровую камеру. Этот метод обладает хорошим коэффициентом нефтеотдачи, высокими темпами отбора нефти, богатым опытом внедрения в различных странах, однако существуют трудности мониторинга и необходимость постоянного контроля процесса с помощью исследования проб нефти, отобранных с устья скважины или непосредственно в скважине [14, 15]. В этой связи практический интерес представляет разработка теоретических основ и методов анализа физико-химических характеристик тяжелой нефти при различной степени теплового воздействия.

### 1.1.2. Влажный газ

Влажный газ - общепринятый термин, относящийся к мультифазным потокам с высоким объемным содержанием газа. Это может быть как частично сепарированный газ, поступающий с газоконденсатных месторождений, так и нефть с высоким газовым фактором, поступающая с месторождений, находящихся на поздней стадии разработки. Для того чтобы лучше представить диапазон компонентных составов влажного газа, воспользуемся так называемым «мультифазным треугольником» (см. рисунок 1.1), описанным в работе [16] и адаптированным для настоящей работы. Согласно такому представлению влажный газ занимает область, прилегающую к верхней вершине треугольника, и содержит в себе до 10% (по объему) жидкости, состоящей из пластовой воды и газового конденсата. Стоит отметить, что при переходе к массовым долям, область треугольника соответствующая влажному газу значительно расширяется вследствие сильного различия плотностей газа и жидкости.

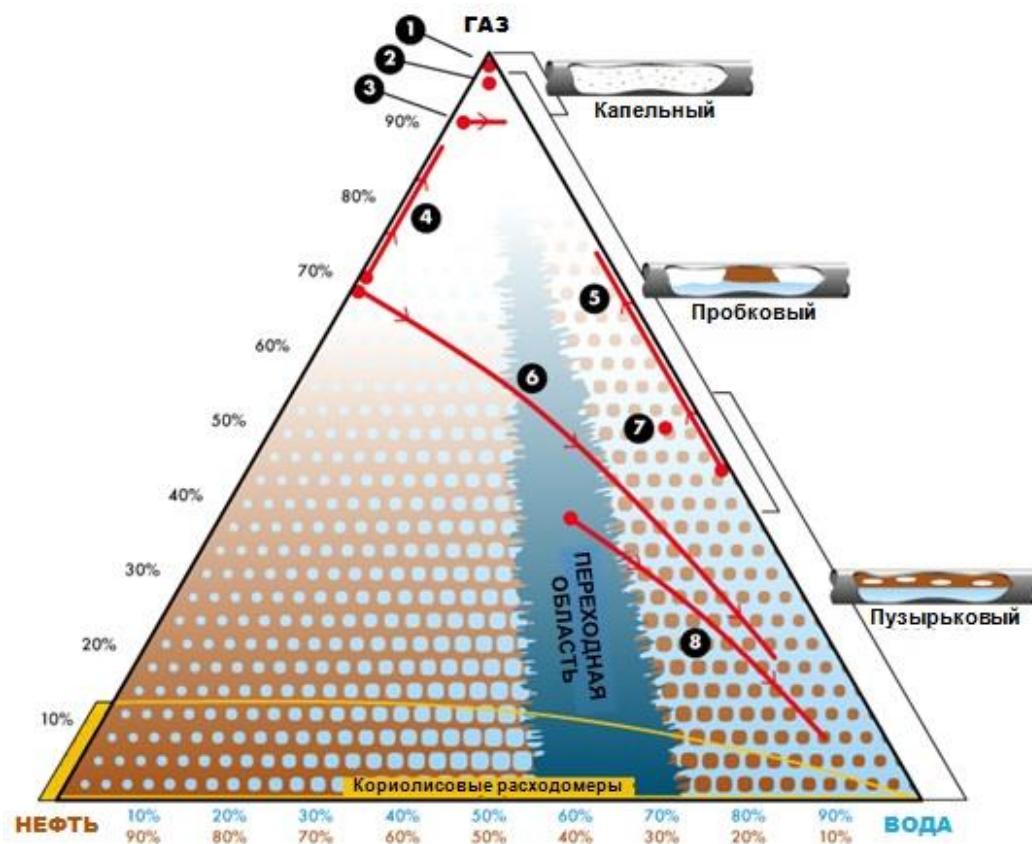


Рисунок 1.1. «Мультифазный треугольник» - фазовая диаграмма для водо-газо-нефтяных эмульсий. В вершинах треугольника расположены чистые фракции воды, нефти и газа соответственно; стороны треугольника представляют двухфазные эмульсии. В переходной области происходит переворот типа эмульсии «нефть в воде» в тип «вода в нефти». Справа от треугольника указаны диапазоны основных режимов течения потока в трубопроводе – капельный, пробковый и пузырьковый, которые также зависят от температуры, давления, вязкости среды и направления течения. Цифрами на треугольнике обозначены области, соответствующие наиболее общей классификации добывающих скважин по типу флюида – от добычи влажного газа (1, 2, 3) до высокообводненной нефти (8). Стрелками обозначены направления, в котором изменяется состав извлекаемой мультифазной среды по мере разработки и истощения скважины. Выделенная область внизу треугольника соответствует условиям применения массовых кориолисовых преобразователей расхода, наиболее широко применяемых при проведении учетных операций [16].

В настоящее время все области «мультифазного треугольника» охвачены преобразователями массового либо объемного (совместно с преобразователями плотности) расхода. Принципы, заложенные в основу этих средств измерений различны: турбинные, кориолисовые, ультразвуковые, радиационные, дифференциального давления и др. Актуальной задачей в нефтегазовой сфере является повышение точности проводимых измерений. Например, широко используемые для измерения расхода сухих газов и газовых смесей преобразователи перепада давления на основе стандартных сужающих устройств способны достоверно работать в диапазоне влажности газа не превышающем десятых долей объемных процентов. В случае превышения данного предела необходимо производить коррекцию результатов измерений.

## 1.2. Асфальтены: структура и свойства

Термин «асфальтены» был впервые предложен в 1837 году французским химиком Жаном Батистом Буссенго, когда он обнаружил, что остаток от перегонки некоторых типов нефти нерастворим в спирте, но растворим в скипидаре. Сегодня используется схожее определение асфальтенов как класса веществ, нерастворимых в н-алканах (обычно н-пентан или н-гептан), но растворимых в ароматических растворителях, таких как толуол, бензол и др. [17].

Асфальтены являются одним из самых высокомолекулярных веществ, выделенных из компонентов нефти, состоят из углерода и водорода в соотношении примерно 1:2. По структуре представляют собой твердые, хрупкие и аморфные вещества черного или бурого цвета, при нагревании не плавятся, а при температуре свыше 300 °С разлагаются с образованием газов и углеродистого остатка. Плотность асфальтенов около 1,2 г/см<sup>3</sup>, молекулы асфальтенов склонны к ассоциации.

### 1.2.1. Структура

Определение асфальтенов как класса веществ, отличаемых по характеристикам растворимости, а не по химическим свойствам, затруднило их изучение по сравнению с более легкими компонентами – насыщенными углеводородами и ароматическими соединениями, которые имеют строго определенное химическое строение. Тяжелые компоненты нефти – асфальтены и смолы – зачастую рассматривались вместе как единый остаток и считались не заслуживающими дальнейшего изучения или слишком трудными для этого.

В 1967 году профессор Т.Ф. Йен предложил структурную модель, учитывающую наличие в асфальтенах различных химических компонентов,

таких как полициклические ароматические углеводороды, их соединения, насыщенные углеводороды (алканы), нефтяные порфирины. Однако предложенная модель не могла должным образом описать молекулярные и коллоидные свойства асфальтенов. Недавние достижения аналитической химии и масс-спектрометрии позволили идентифицировать множество химических соединений, содержащихся в нефти и асфальтенах, и привели к появлению модифицированной модели Йена или модели Йена-Маллинса [18]. Адаптированная модель Йена-Маллинса представлена на рисунке 1.2.

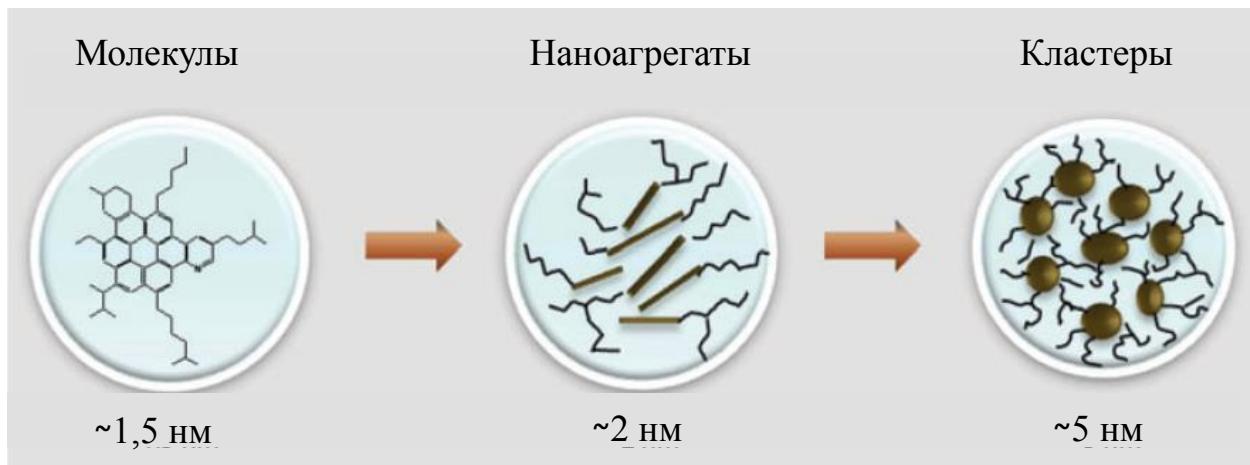


Рисунок 1.2. Адаптированная модель Йена-Маллинса. (Слева) Молекула асфальтена содержит единое ядро в виде полициклического ароматического соединения (далее - ПАС) с периферийными алкановыми цепочками. (В центре) Молекулы асфальтенов образуют наноагрегаты, содержащие в среднем по 6 молекул и единый неупорядоченный набор ПАС. (Справа) Наноагрегаты асфальтенов могут образовывать кластеры, объединяясь в среднем по 8 штук.

Долгое время существовали противоречия относительно внутреннего строения молекул асфальтенов: содержит молекула единое ПАС («островная» структура) или несколько таких соединений, связанных между собой («континентальная» структура) [19]. Данный вопрос удалось разрешить с помощью экспериментов по разрешенной во времени деполяризации флуоресценции (time-resolved fluorescence depolarization - TRFD) асфальтенов [20]. В TRFD экспериментах ПАС отдельных молекул асфальтенов в разбавленном растворе толуола возбуждаются и поляризуются

лазерным излучением. Длительность флуоресценции при этом составляет несколько наносекунд и может быть измерена соответствующими методами [21]. Со временем вращательное движение приводит к деполяризации ансамбля молекул в растворе и спаду сигнала флуоресценции, причем характерное время корреляции вращательного движения  $\tau_c$  связано с размером молекул соотношением Стокса-Эйнштейна [20]

$$\tau_c = \frac{\eta V}{kT}, \quad (1.1)$$

где  $\eta$  – динамическая вязкость раствора;

$V$  – объем молекулы;

$k$  – постоянная Больцмана;

$T$  – температура образца.

Путем сравнения с растворами модельных веществ в толуоле по времени корреляции удалось установить, что средний молекулярный вес асфальтенов составляет 750 а.е.м. В качестве модельных веществ использовались «солнечная краска» с молекулярным весом 755 а.е.м. и октоэтилпорфирин с молекулярным весом 535 а.е.м [20].

Необходимо отметить, что в указанных работах [20, 21] деполяризация флуоресценции растворов асфальтенов наблюдалась в спектральном диапазоне от 370 до 650 нм, что соответствует временам вращательной корреляции от 0,1 до 1 нс. Данным временам соответствуют сильно разбавленные растворы асфальтенов в толуоле при температурах не более 100 °С, приготавливавшиеся для проведения указанных экспериментов. Вопрос о том, в каких пределах способно изменяться  $\tau_c$  для асфальтенов в сырой нефти при более высокой температуре и давлении, характерных для современных процессов добычи и переработки углеводородного сырья, тем не менее, остается открытым.

По данным TRFD экспериментов была выявлена практически линейная зависимость времени корреляции от длины волны излучения при флуоресценции ПАС молекул асфальтенов, причем длина волны излучения

связана с размером молекулы вследствие эффекта квантового ограничения в наночастицах [22, 23]: спектр флуоресценции молекул с меньшим размером смещается в коротковолновую область (голубой сдвиг). Изменение времени корреляции с длиной волны излучения флуоресценции свидетельствует о том, что полиароматические ядра различных размеров не связаны между собой, а сами молекулы асфальтенов мономерны, т.е. имеют «островную» структуру с одним ПАС на молекулу. Если бы они были связаны, то деполяризация одной молекулы вследствие увеличения ее размера длилась бы существенно дольше, увеличивая  $\tau_R$  согласно соотношению (1.1), а молекулы одного размера имели бы широкий спектр флуоресценции от синего до красного света вследствие взаимодействия ПАС различных размеров внутри молекулы [20]. Позднее «островная» структура молекул асфальтенов была подтверждена в ряде других работ [24, 25]. Адаптированные структуры молекул асфальтенов предлагаемые в рамках модели Йена-Маллинса представлены на рисунке 1.3. В состав молекулы входит единое полициклическое ароматическое соединение (в среднем) семи конденсированных колец и периферийные алкановые цепочки длиной в 4-5 атомов углерода. Также в состав ПАС в значительном количестве входят гетероциклические соединения, содержащие такие гетероатомы как сера, азот, кислород, ванадий, никель.

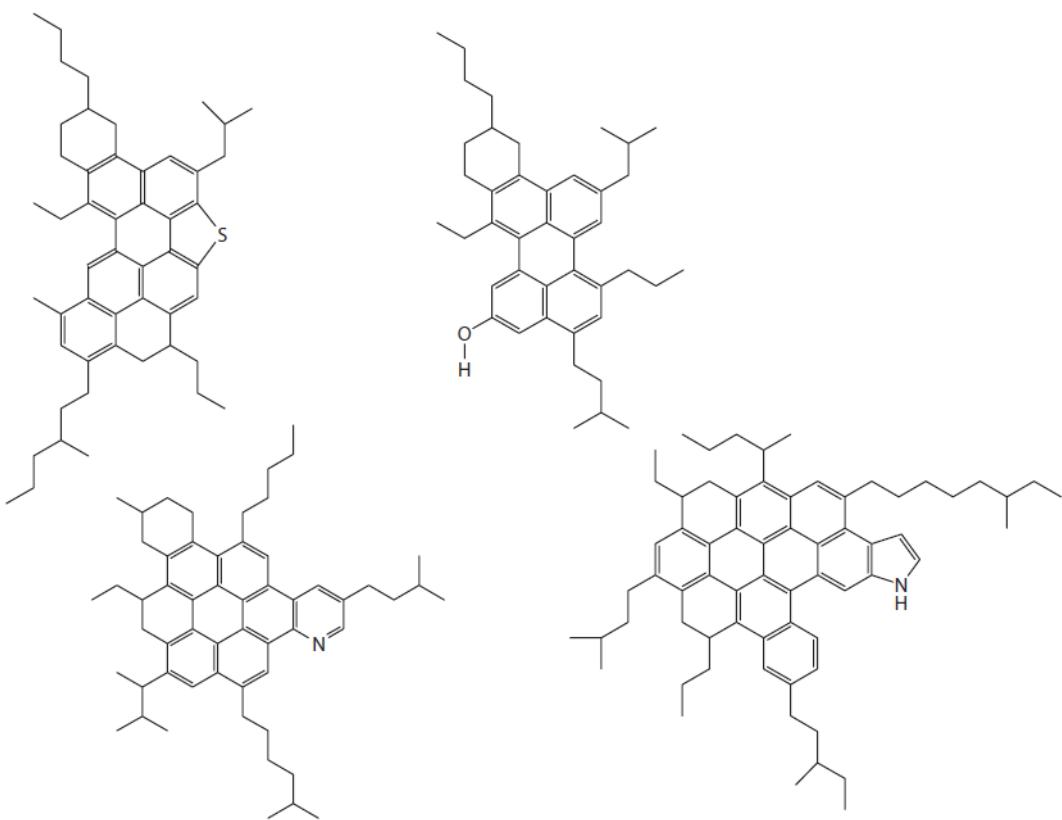


Рисунок 1.3. Структура молекул асфальтенов [17].

Благодаря некоторым конденсированным ароматическим кольцам в составе ПАС молекулы асфальтенов имеют практически плоское пространственное строение.

### 1.2.2. Агрегация асфальтенов

Гетероатомы в составе гетероциклических соединений могут придать молекуле асфальтена полярность. Поляризуемость систем с конденсированными ароматическими кольцами и разделение зарядов, создаваемое гетероатомами, приводят к тому, что центры соседних молекул асфальтена притягиваются друг к другу. Также одним из свойств асфальтенов является взаимодействие ПАС соседних молекул между собой посредством  $\pi$ -орбиталей. В то же время периферийные алкановые цепочки отталкиваются от цепочек других молекул. Такое строение согласуется с

работами Йена [26, 27], в которых предполагается агрегация молекул асфальтена.

Характер агрегации асфальтенов зависит от типа растворителя и их массовой концентрации в растворе. Так, в толуоле отдельные молекулы асфальтенов распределены лишь при крайне низких концентрациях (менее 50 мг/л), образуя истинный раствор. Если их концентрация в толуоле выше (порядка 100 мг/л), то они ассоциируют друг с другом, формируя сферические наноагрегаты. Наноагрегаты, распределенные в толуоле, образуют наноколлоидную систему. Критическая концентрация образования наноагрегатов (critical nanoaggregate concentration – CNAC) была определена ультразвуковыми методами [28] и позднее подтверждена по результатам исследований проводимости [29]. Проводимость раствора или подвижность ионов в растворе толуола обратно пропорциональна силе Стокса, которую можно выразить по формуле (1.1). Следовательно, падение проводимости раствора приблизительно в 6 раз при увеличении концентрации асфальтенов свидетельствует о достижении CNAC и об увеличении размеров частиц в растворе в 6 раз, а также позволяет сделать вывод о том, что среднее число молекул в наноагрегате равно шести. Для асфальтенов в сырой нефти объединение в наноагрегаты, в основном, шести молекул было подтверждено экспериментами по рентгеновской дифракции [30]. Благодаря плоскому пространственному строению и за счет  $\pi$ -орбиталей и полярных групп, молекулы асфальтена при объединении в наноагрегаты располагаются параллельными слоями, не упорядоченными относительно оси, перпендикулярной к плоскостям молекул. При таком построении форма наноагрегатов асфальтенов близка к сферической. Работы [31, 32] по измерению толщины асфальтеновых пленок показали, что диаметр наноагрегата составляет  $\sim 2$  нм.

При значительном увеличении концентрации асфальтенов в растворе толуола наступает второй этап агрегации - наноагрегаты начинают объединяться в кластеры. Критическая концентрация образования кластеров

(critical clustering concentration – CCC) согласно [33] достигает приблизительно 5 г/л. Исследования проводимости, аналогичные [29], показали, что число наноагрегатов в кластере менее 10, а их размер не более 30 нм был определен при фильтровании сырой нефти и растворов асфальтенов в толуоле через поры нанометрового размера [34]. Кластеры остаются в устойчивой коллоидной суспензии до тех пор, пока содержание асфальтенов не достигнет массовой концентрации 10 г/л. При еще больших концентрациях в толуоле, кластеры асфальтенов флоккулируют, формируя неустойчивые сгустки, которые затем осаждаются.

Характер агрегации асфальтенов в сырой нефти может существенно отличаться от вышеизложенного: на растворимость асфальтенов влияет наличие в сырой нефти других соединений. Благодаря сольватации молекулами смол и ароматических масел, асфальтены в нефти и ее тяжёлых остатках образуют устойчивые дисперсные системы. В частности кластеры асфальтенов могут сохраняться в сырой нефти и сформировать вязкоупругую сетку при концентрациях значительно выше 10 г/л. При разбавлении этих дисперсных систем н-алканами их устойчивость уменьшается, и асфальтены выпадают в виде твёрдой фазы. Однако многие специалисты сходятся во мнении, что данный вопрос требует дополнительных исследований.

### 1.2.3. Проблемы, вызываемые асфальтенами в нефти

При добыче нефти асфальтены создают проблемы, связанные с их осаждением и последующим налипанием, что ведет к закупорке нефтепровода, скважин, наземного оборудования и пор геологических пластов. Само по себе наличие асфальтенов в нефти не является обязательным фактором закупорки. Тяжелые нефти, характеризующиеся наибольшими концентрациями асфальтенов, обычно остаются стабильными во время добычи и не вызывают закупоривания ствола скважины. Решающим фактором является изменение физико-химических характеристик нефти.

Таким образом, прогнозирование условий, при которых происходит осаждение асфальтенов критически важно для оптимизации процессов добычи, транспортировки и переработки нефти. А знание молекулярной структуры асфальтенов для инженера в нефтяной промышленности сравнимо со знанием структуры холестерола в артериях пациента для кардиолога.

Осаждение асфальтенов зависит, главным образом от температуры, давления, изменения состава нефти. Сырые нефти с повышенным содержанием асфальтенов на стадии первичного истощения обычно недонасыщены, т.е. залегают в пласте под давлением выше начала выделения из нефти пузырьков газа. Если насыщенный пласт разрабатывается при постоянной температуре, то, как только давление снижается настолько, что становится ниже давления начала осаждения асфальтенов, растворенные асфальтены начинают выпадать. Адаптированная диаграмма осаждения асфальтенов представлена на рисунке 1.4.



Рисунок 1.4. Диаграмма осаждения асфальтенов в координатах «давление – температура» [35].

Количество выпадающих асфальтенов растет при уменьшении давления и максимально при давлении насыщения. При различных пластовых температурах область условий осаждения выше точки насыщения

ограничена графиком зависимости давления от температуры, называемым верхней границей области осаждения асфальтенов. По мере дальнейшего уменьшения давления ниже насыщения происходит дегазация нефти, что может привести к повторному растворению ранее осажденных асфальтенов, если система интенсивно перемешивается. Для такого случая на рисунке 1.4 изображена нижняя граница области осаждения асфальтенов, ниже которой асфальтены опять переходят в раствор.

Определение условий осаждения асфальтенов является первым шагом при планировании разработки любого месторождения. Для решения этих задач разработаны различные лабораторные методы изучения осаждения асфальтенов из газированной сырой нефти – методы гравиметрического осаждения, акустического резонанса, рассеяния света и фильтрации [35].

Формирование отложений является намного более сложным процессом, чем простое осаждение асфальтенов, и определяется, кроме вышеуказанных факторов давления, температуры, состава нефти, еще и скоростью сдвига потока, типом и характеристиками поверхности, размером частиц и взаимодействием между частицами и поверхностью. Химическая обработка с добавлением специальных ингибиторов - это один из самых распространенных методов предотвращения осаждения и налипания асфальтенов в эксплуатационной колонне и проведения восстановительных мер в случае, когда этих явлений избежать не удалось.

Ключевым фактором в получении точной оценки осаждения и образования отложений асфальтенов в газированной нефти является качество образца пластовой жидкости. Для исследований асфальтенов, равно как и для других процедур анализа сырой нефти, крайне важно, чтобы проба была действительно репрезентативной и сохранялась в пластовых условиях во время доставки в лабораторию. Любой метод отбора проб, не обеспечивающий сохранения однофазности пробы, может стать причиной существенных ошибок при дальнейшем анализе [36]. Высококачественная проба должна быть не только однофазной, но и незагрязненной. Например,

загрязнение нефти смешивающимся с ней фильтратом бурового раствора на углеводородной основе может привести к снижению давления начала осаждения асфальтенов [37].

#### 1.2.4. Применение асфальтенов

Молекулярные и коллоидные свойства асфальтенов могут быть использованы для моделирования распределения асфальтенов в подземных нефтяных бассейнах и способствовать выявлению важных характеристик, касающихся типа пластового флюида, истории его формирования и сообщаемости насыщенных зон. Затраты на освоение любого месторождения зависят от числа скважин, требуемого для оптимального извлечения углеводородов, что в свою очередь, зависит от количества зон нефтяного коллектора. Технология глубинного анализа флюида (downhole fluid analysis – DFA) использовалась компанией Шеврон (Chevron) для оценки расчлененности нефтяного коллектора шельфового месторождения Таити в Мексиканском заливе [38].

DFA предполагает предварительный отбор проб с различной глубины коллектора. Затем в лабораторных условиях для нахождения концентрации асфальтенов используется метод, основанный на разделении дегазированной нефти на насыщенные углеводороды, ароматические соединения, смолы и асфальтены (saturates, aromatics, resins, asphaltenes – SARA) по их растворимости и полярности [39]. В исследованиях месторождения Таити результаты лабораторного фракционирования по методу SARA показали увеличение массовой доли асфальтенов с 1,6 % в кровле коллектора почти до 6 % в его подошве. Сравнение концентраций асфальтенов в пробах с оптической плотностью проб выявило линейную зависимость между этими двумя величинами: оптическая плотность проб пропорциональна содержанию асфальтенов.

Установленная непрерывная градация содержания асфальтенов с глубиной свидетельствует о существовании единой непрерывной зоны с пластовым флюидом, асфальтены которого подверглись за геологическое время существования месторождения гравиметрическому осаждению, достигнув равновесного распределения по глубине.

Традиционные методы исследования сообщаемости пластов, основанные на градиенте газового фактора - отношении количества выделившегося газа к количеству добытой нефти - неприменимы в случае низкого содержания растворенного газа. Для таких резервуаров использование в качестве индикаторов асфальтенов становится единственным способом исследования сообщаемости пластов и наличия просачиваемости нефти между соседними горизонтами. Таким образом, DFA технологии являются инструментом решения важнейших задач геологоразведки.

В рамках модели Йена-Маллинса можно смоделировать градиент содержания асфальтенов с глубиной  $h$ . Свободная энергия Гиббса асфальтенов  $\Delta G(h)$  в нефтяном резервуаре состоит из трех слагаемых: потенциальной энергии  $\Delta G_{ep}(h)$ , энергии «растворимости»  $\Delta G_{pactw}(h)$  и энтропии системы  $\Delta G_{entm}(h)$

$$\Delta G(h) = \Delta G_{ep}(h) + \Delta G_{pactw}(h) + \Delta G_{entm}(h) \quad (1.2).$$

Потенциальная энергия или гравитационное слагаемое необходимо учитывать при моделировании распределения нефти в резервуаре, в отличие от лабораторных исследований асфальтенов. Гравитационное слагаемое выражается по формуле

$$\Delta G_{ep}(h) = V \Delta \rho g h, \quad (1.3)$$

где  $\Delta \rho$  – разница плотностей асфальтенов и окружающей жидкости;  $V$  – объем частиц асфальтенов.

Второе слагаемое - энергия растворимости асфальтенов в окружающей жидкости. По определению асфальтены нерастворимы в легких алканах,

которые являются основным компонентом природного газа. Соответственно, природный газ бесцветен из-за отсутствия в его составе асфальтенов. При смешивании с легкими алканами частицы асфальтенов флоккулируют и выпадают в осадок. Таким образом, асфальтены практически нерастворимы в нефти с высоким газовым фактором. С уменьшением газового фактора растворимость повышается. В случае наличия в нефтяном коллекторе большого градиента газового фактора концентрация асфальтенов у дна резервуара будет значительно выше концентрации у верхней границы коллектора вследствие различной растворимости. Т.е. градиент газового фактора вызывает в нефтяном коллекторе градиент концентрации асфальтенов, что в свою очередь оказывает значительное влияние на градиент вязкости.

Третье слагаемое в формуле (1.2) описывает меру неупорядоченности асфальтеносодержащей системы, пропорционально температуре и, как правило, невелико по сравнению с первыми двумя слагаемыми [40].

Выделенные из нефти асфальтены обладают сравнительно высокой реакционной способностью, за которую ответственны ПАС, входящие в состав молекул асфальтенов. Благодаря этому асфальтены легко окисляются, галогенируются, хлорметилируются, вступают в реакцию с хлоридом фосфора(III), конденсируются с формальдегидом, гидрируются до смол и масел и др. На основании указанных реакций из асфальтенов получают ионообменные вещества, обладающие высокой радиационной стойкостью, анионоактивные смолы — сомономеры для эпоксидных смол, различные адсорбенты. Ионообменные вещества или иониты применяются в процессе опреснения, водоподготовки, для очистки воды от примесей, для умягчения и обессоливания жесткой воды, очистки сточных вод в промышленных масштабах. Ионообменные вещества отличаются стабильностью к изменению осмотического давления, высокой стойкостью против химического и физического воздействия, высокой степенью стойкости к истиранию гранул, к воздействию окислителей, щелочи, к термическому воздействию. Гранулы

ионитов не вымываются и не растворяются в растворах. При взаимодействии с водой – набухают. Процесс умягчения и очистки воды осуществляется путем пропускания ее через фильтр с помещенным внутрь ионитом. При фильтрации происходит химическая реакция, в результате которой, ионы жесткой воды заменяются ионами натрия (при Na - катионировании). После этого, иониты в фильтре регенерируют, и через некоторое время процесс может быть повторен [41].

Однако пока вышеуказанные «полезные» свойства асфальтенов не нашли широкого промышленного применения. Зато образование асфальтенов в ходе окисления тяжелых нефтяных остатков с целью получения битумов является многотоннажным промышленным процессом. Он потребляет около 3 - 6 % всей перерабатываемой нефти, что соизмеримо с расходом ее на производство сырья для органической химии. Битумы характеризуются следующими показателями: температурой размягчения, пенетрацией (проникание иглы в стандартных условиях), температурой хрупкости, дуктильностью (растяжение в нить) и др. В зависимости от совокупности этих показателей битумы подразделяют на дорожные, строительные, кровельные и специальные. Все они находят широкое применение в соответствующих отраслях народного хозяйства [41].

При окислении асфальтенов кислородом в водном растворе соды были получены натриевые соли бензол-растворимых, водонерастворимых и водорастворимых кислот. Некоторые из них могут использоваться в качестве поверхностно-активных веществ. Последние исследования порфиринасодержащих соединений, входящих в состав нефти, демонстрируют их большие потенциальные возможности при использовании в качестве биологически активных препаратов, а также в качестве фоточувствительных добавок для «бессеребряной» записи информации.

Помимо этого немодифицированные асфальтены предлагается вводить в качестве добавок к полимерам, что повышает их термическую и окислительную стабильности. Следует, однако, отметить, что асфальтены в

немодифицированном виде очень плохо совмещаются с полимерами и наблюдается их «выпотевание» или миграция на поверхность соответствующих изделий. При модификации путем прививки олигомерных цепочек, сходных по строению с макромолекулами стабилизируемого полимера, наблюдалось значительное возрастание скорости полимеризации соответствующего мономера. Это открывает новые пути не только стабилизации полимеров, но и регулированию процессов их формирования в ходе синтеза [41].

Недавно были запатентованы устройства и способ, использующий асфальтены и их производные в качестве полупроводниковых материалов в фотогальванических ячейках [12]. При этом органические полупроводники на основе асфальтенов как n- так и p-типа проводимости получают путем обработки немодифицированных асфальтенов (деметаллизация, добавление металлов, фракционирование, экстракция). Обработка асфальтенов позволяет достичь желаемых характеристик полупроводников (коэффициент поглощения, коэффициент отражения, ширина запрещенной зоны и др.). Органические полупроводники могут быть использованы совместно с неорганическими в так называемых гибридных ячейках.

Асфальтены, как правило, обладают p-типов проводимости (т.е. являются донорами электронов), обусловленной распространенными ароматическими структурами и гетероатомами металлов (ванадий, никель и др.) в составе нефтяных порфиринов в молекулах асфальтенов. Также металлы в асфальтенах могут быть заменены, к примеру, на железо. Получение проводимости асфальтенов нужного типа достигается путем последовательных модификаций исходного вещества. Асфальтены p-типа могут быть смешаны с акцепторным материалом, например, фуллереном или ZnO, посредством медленного термического отжига. При этом термическая обработка может проводиться уже после соединения слоев ячейки.

Фотогальванические ячейки на основе асфальтенов дешевы и просты в изготовлении по сравнению с традиционным использованием полимеров на

основе фуллереновых комплексов, а также они могут оставаться гибкими, что расширяет возможности их применения. С другой стороны существенным недостатком данных устройств является их крайне непродолжительный срок службы.

Также недавно запатентованы устройства и способ применения асфальтенов в фотогальванических ячейках на основе чувствительного красителя (ячейки Гретцеля) [13]. Ячейки имеют простую структуру, состоящую из двух электродов и йодсодержащего электролита. Один электрод состоит из высокопористого насыщенного красителем диоксида титана ( $TiO_2$ ), нанесённого на прозрачную электропроводящую подложку. Другим электродом является сама прозрачная электропроводящая подложка. Работа ячейки часто сравнивается с фотосинтезом, поскольку оба процесса используют окислительно-восстановительную реакцию, протекающую в электролите. Эффективность преобразования энергии в ячейке ещё не достигла уровня кремниевых солнечных батарей. В настоящее время она составляет около 10%. Однако, теоретически возможно достичь уровня в 33%, что, учитывая дешевизну и простоту изготовления, может дать им преимущество перед традиционными фотогальваническими ячейками.

При изготовлении пористый электрод из диоксида титана погружается в раствор либо порошок асфальтенового красителя. При этом важно, чтобы площадь окрашенного электрода была максимальной, что напрямую влияет на производительность ячейки. Окрашенный диоксид титана зажимается между двумя электропроводящими стеклянными подложками на основе оксида индия, в пространство между которыми также помещается йодид-содержащий электролит, либо твердые электролиты на основе смеси цезия, олова и йода. Солнечный свет поступает сквозь электропроводящий стеклянный электрод и попадает на противоположный насыщенный красителем пористый электрод. При поглощении света красителем рождается экситон (связанная электронно-дырочная пара). Это явление называется «фотовозбуждение». Возбуждённый экситон перемещается от красителя в

зону проводимости  $\text{TiO}_2$ . Переход происходит очень быстро за время порядка  $10^{-15}$  секунды. В  $\text{TiO}_2$  электрон диффундирует, достигает стеклянного электрода и далее по проводнику стекает во второй электрод. Молекула красителя с потерей электрона окисляется. Восстановление молекулы красителя в первоначальное состояние происходит путём получения электрона от йодид-иона, превращая его в молекулу йода, которая в свою очередь диффундирует к противоположному электроду, получает от него электрон и снова становится йодид-ионом. По такому принципу ячейка преобразует солнечную энергию в электрический ток, протекающий по внешнему проводнику [13].

### 1.3. Обзор существующих применений методов ЭПР в исследованиях сложных углеводородных систем

#### 1.3.1. Традиционные применения

Благодаря возможности не только детектировать, идентифицировать и количественно оценивать содержание примесей, но и судить об их локализации (структуре и окружении) методы магнитного резонанса: ядерного (ЯМР) и электронного (ЭПР) имеют целый ряд практических применений в нефтяной и нефтеперерабатывающей промышленности:

- определение начала термической деструкции машинных масел;
- анализ выхлопных газов;
- контроль процессов коксования;
- определение концентрации химических присадок;
- определение содержания переходных металлов;
- анализ процессов окисления и полимеризации.

В нефтеразведке известны способы определения пористости, проницаемости и нефтенасыщенности пород методами магнитного резонанса. С помощью специальных комбинированных ЯМР/ЭПР датчиков проводятся исследования как кернов, извлеченных из скважин, так и свойств пласта непосредственно в скважине на глубине залегания. Совместное использование сигналов ЭПР и ЯМР позволяет определить размер и даже построить трехмерную картину распределения нефтенасыщенных пор в образцах горных пород [42].

Помимо указанных выше необходимо отметить еще несколько перспективных направлений ЭПР исследований в данной области.

### 1.3.2. Фотодеградация нефти и нефтепродуктов

В ходе добычи, переработки, транспортировки нефти неизбежны различные потери и разливы, возникающие как из антропогенных источников, так и вследствие естественной инфильтрации нефти из геологических пород. В результате происходит нежелательное загрязнение окружающей среды (прежде всего морской), борьба с которым является актуальной проблемой современного общества.

Основным механизмом естественной очистки окружающей среды от загрязнений нефтью и ее производными является фотодиссоциация или фотолиз (в некоторых источниках – фотодеградация [43]) – химическая реакция под действием света, приводящая к разложению вещества-загрязнителя и уменьшению молекулярного веса.

При поглощении фотона светочувствительными молекулами в составе нефти их атомы переходят из основного в возбужденное синглетное состояние. Время жизни такого состояния крайне мало. Возбужденный атом возвращается в основное состояние с выделением избыточной энергии в виде тепла, либо посредством флуоресценции. Также энергия может быть затрачена на внутренний переход атома из синглетного в триплетное возбужденное состояние с неспаренным электроном, либо происходит перенос энергии к содержащимся в окружающей среде ионам кислорода с образованием атомарного кислорода [44]. Процесс фотодиссоциации под действием света ультрафиолетовой и видимой части спектра, начинающийся с образования атомарного кислорода, в дальнейшем приводит к образованию СР, их рекомбинации, переорганизации и разрушению ароматических соединений, в частности, порфириновых комплексов [43].

Наблюдение с помощью методов ЭПР за парамагнитными центрами, образованными в нефти СР позволяет прослеживать изменения в молекулярной структуре под действием света, что было подтверждено в

работе [45]. Тонкие пленки колумбийской и аравийской нефти на поверхности морской воды облучали на крыше здания лаборатории солнечным светом, а затем отделяли от воды центрифугированием. Для сравнения одновременно этому же воздействию подвергали другой образец той же нефти, закрытый черной крышкой. Образцы отделенной нефти, выдержанной на солнце различное время, помещались в резонатор ЭПР-спектрометра X-диапазона при комнатной температуре. По зарегистрированным спектрам ЭПР была измерена ширина линии СР в зависимости от времени облучения. Значения *g*-факторов для аравийской и колумбийской нефти -  $2,0033 \pm 0,0001$  и  $2,0030 \pm 0,0001$  соответственно, позволяют интерпретировать их как нейтральные радикалы углерода либо азота [6].

В течение первых 5 часов облучения ширина линии возрастила, что, по мнению авторов, может быть обусловлено увеличением концентрации СР в образце. После 20 часов облучения обнаружено сужение линии, при максимальном исследованном времени облучения 100 часов ширина линии по сравнению с начальной уменьшилась на 10,6%. Сужение линии свидетельствует о переорганизации СР при взаимодействии с атмосферным кислородом и частичной деструкции парамагнитных асфальтеновых и порфириновых комплексов в нефти. Данный эксперимент также позволил авторам рассчитать, что уменьшение общего числа СР после 100 часов облучения относительно изначального значения составило 12% для аравийской и 35% для колумбийской нефти. При этом ширина линии ЭПР СР в необлученных образцах в течение 100 ч изменяется незначительно. Таким образом, степень фотодеградации нефти может быть определена в результате ЭПР-измерений по уменьшению интегральной интенсивности спектра ЭПР, либо по сужению линии СР [45].

### 1.3.3. Определение расхода и компонентного состава мультифазного потока

Дж. Д. Кингом с соавторами был запатентован способ и устройство для измерения расхода рабочей среды и ее компонентного состава [46]. В качестве рабочей среды используются трехкомпонентные смеси нефтепродуктов, воды и газа. Применение совместно с традиционными преобразователями расхода различных дополнительных датчиков ЯМР и ЭПР позволяет достоверно судить о полном составе потока (с учетом газовой составляющей), скорости и расходе в измерительной линии, не требуя при этом предварительной сепарации.

Согласно обобщенной схеме измерительной установки (см. рисунок 1.5) предложенной в патенте, мультифазный поток проходит сквозь поляризатор, в котором с помощью магнитного поля поляризуются ядра, а также свободные и неспаренные электроны, присутствующие в потоке. Это необходимо для повышения скорости и чувствительности при детектировании ЯМР сигналов от протекающей рабочей среды. Время, необходимое для полной поляризации потока зависит от его компонентного состава и обычно составляет единицы секунд. Для детектирования сигналов ЭПР время достаточное для поляризации – порядка микросекунды.

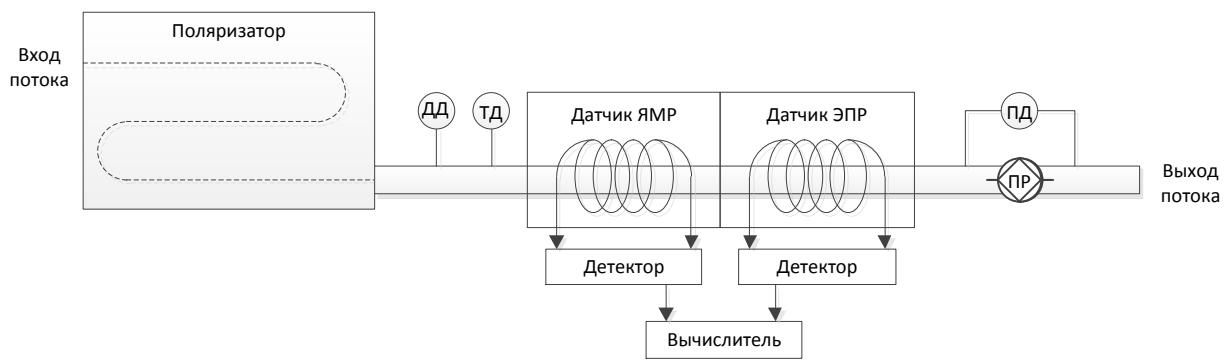


Рисунок 1.5. Схема измерительной установки, предложенной в [46]. ТД – преобразователь температуры, ДД – преобразователь избыточного давления, ПД – преобразователь дифференциального давления, ПР – преобразователь расхода.

Датчики ЯМР чувствительны к протонам, содержащимся во всех трех компонентах потока. Времена спин-решеточной релаксации  $T_1$  протонов различаются в зависимости от того, находятся ли эти протоны в воде, нефтяной или газовой фракции.  $T_1$  для протонов в воде в магнитных полях менее 10 Тл варьируется в диапазоне от 2,0 до 2,5 с. Из-за сильного разнообразия молекулярного состава нефти для протонов выделяются два типичных значения  $T_1$  – одно в диапазоне от 0,05 до 0,15 с, другое в диапазоне от 0,4 до 0,9 с, но могут появляться и дополнительные значения.  $T_1$  для протонов в газе особенно сильно зависит от температуры и давления и вследствие этого находятся в широком диапазоне от микросекунд до нескольких секунд. В магнитных полях менее 10 Тл типичное время  $T_1$  метана в стандартных условиях составляет от 10 до 100 мс.

Степень поляризации магнитного момента (или намагниченность) протонов, содержащихся в потоке до измерения ЯМР или ЭПР сигналов, определяет амплитуду этих сигналов. Намагниченность протонов может быть выражена согласно формуле [46]

$$M_p = M_0(1 - e^{-\frac{t}{T_1}}), \quad (1.4)$$

где  $M_0$  – максимальная намагниченность протонов в полностью поляризованной среде в магнитном поле с индукцией  $B_0$ ;  
 $t$  – время, которое рабочая среда выдержана в магнитном поле с индукцией  $B_0$ ;  
 $T_1$  – время спин-решеточной релаксации протонов.

Время прохождения рабочей среды через поляризатор  $t$  легко вычислить, зная его длину и скорость потока, измеренную традиционным расходомером, расположенным перед выходным фланцем установки. Благодаря своей изогнутой форме поляризатор дополнительно выполняет функции перемешивающего устройства, создает однородную трехкомпонентную эмульсию, выравнивая скорости отдельных фаз.

Датчик ЯМР согласно патентной формуле работает в импульсном режиме – детектируется сигнал спада свободной индукции (ССИ) после подачи радиочастотного  $\pi/2$ -импульса, поворачивающего намагниченность протонов в плоскость перпендикулярную направлению внешнего постоянного магнитного поля. Амплитуда сигнала ССИ пропорциональна общему числу ядер водорода внутри резонатора, степени намагниченности ядер и мощности  $\pi/2$ -импульса. Таким образом, фиксируя мощность импульса, по сигналам ССИ можно вычислить полное число ядер водорода, содержащихся в анализируемом потоке, протекающем в резонаторе в момент детектирования ССИ. Протоны распределены в нефти, воде и газе. Но если заранее определена амплитуда ССИ полностью дегазированной жидкости, то процессор может вычислить количественное содержание газа в потоке как функцию амплитуды сигнала ССИ, температуры и давления среды. Датчики температуры и давления установлены на выходе поляризатора.

Далее рассмотрим применение в установке датчика ЭПР. Результаты ЭПР измерений проходящего через резонатор потока призваны определить процентную долю в нем нефти с тем допущением, что парамагнитных центров способных внести вклад в сигнал ЭПР, не содержится в воде и газе. Амплитуда сигнала ЭПР пропорциональна концентрации неспаренных электронов и соответственно количественному содержанию нефти в единице объема рабочей среды. Трудности возникают с тем, что амплитуда сигнала ЭПР нефти зависит также и от сорта нефти, что требует введения дополнительных калибровочных факторов. Если заранее определена амплитуда сигнала ЭПР для чистой нефти, полностью заполняющей резонатор, то процессор может вычислить количественное содержание нефти в потоке как функцию амплитуды сигнала ЭПР. Процентная доля воды в мультифазном потоке составляет 100% минус, процентная доля газа и нефти, которые определены вышеописанными методами.

Датчик сигналов ЭПР, используемый в установке представляет собой постоянный магнит, между полюсами которого расположен СВЧ резонатор.

Резонатор может быть объемного типа либо представлять собой катушку индуктивности. Внутрь резонатора помещается участок трубопровода из непроводящего материала, способного обеспечить проникновение радиочастотного поля, создаваемого измерительной катушкой в протекающую жидкость. Постоянное и переменное магнитные поля ориентированы под углом  $90^\circ$  по отношению друг к другу. Частота ЭПР предложенная для установки авторами - около 28 ГГц.

Датчик связан с детектором ЭПР, который состоит из следующих элементов:

- генератора СВЧ-частот, передающего колебания на чувствительный элемент (катушку индуктивности, либо СВЧ-резонатор);
- электронной схемы приема сигналов ЭПР, их усиления, детектирования и передачи обработанного сигнала в процессор.

Помимо использования в составе установки традиционного расходомера для вычисления расхода среды, авторами был предложен способ определения скорости и расхода рабочей среды по сигналам ССИ протонов, детектируемым при подаче последовательности РЧ импульсов  $\pi/2$ –ССИ– $\tau$ – $\pi/2$ –ССИ– $\tau$  .

После прохождения участка потока через поляризатор продольная намагниченность содержащихся в потоке среды протонов максимальна, и их сигнал ССИ также будет максимальным. При подаче РЧ  $\pi/2$ -импульса намагниченность поворачивается на  $90^\circ$ . Если задержка  $\tau$  между импульсами меньше характерного времени  $T_1$  то продольная намагниченность не успевает полностью восстановиться, и следующий за вторым импульсом сигнал ССИ будет меньше первого по амплитуде. Это произойдет в том случае, если только за время  $\tau$  резонатор датчика ЯМР не успел вследствие течения рабочей среды заполниться «новыми» полностью поляризованными протонами. Таким образом, минимально необходимое время  $\tau$ , за которое один раз подвергшиеся действию РЧ импульса протоны покидают резонатор характеризует скорость течения потока  $v$  согласно условию [46]

$$\tau = \frac{X_0}{v}, \quad (1.5)$$

где  $X_0$  – линейный размер резонатора.

Расход среды может быть легко найден на основании скорости и площади поперечного сечения трубопровода.

Подводя итог под обзором запатентованного способа и устройства [46], необходимо еще раз отметить, что с их помощью можно с большой точностью определить количественные содержания каждой из трех фракций в мультифазном потоке, а также измерить его скорость и объемный расход непосредственно в условиях эксплуатации большинства добывающих нефтяных и газовых скважин.

К существенным недостаткам следует отнести предложенную СВЧ частоту для наблюдения ЭПР переходов 28 ГГц, что соответствует характерному размеру резонатора 10 мм, что накладывает существенные ограничения на диапазон расходов потока, протекающего через установку. Другим недостатком является необходимость предварительной калибровки установки. Интенсивность и форма сигналов ЭПР способна меняться не только в зависимости от сорта нефти, но и для различных условий течения потока нефти одного и того же сорта. Открытым остается также вопрос о принадлежности парамагнитных центров к той или иной фазе мультифазного потока при различных условиях течения, т.к. природа СР в нефти, водонефтяных эмульсиях и нефтяном газе остается малоизученной.

#### 1.3.4. Миниатюрные спектрометры ЭПР для мониторинга свойств нефти

Благодаря последним достижениям в области оптической передачи данных, беспроводных технологий и миниатюризации датчиков открылись возможности широкого применения аналитических методов в нефтегазовых исследованиях, таких как рентгенофлуоресцентный анализ, жидкостная и газовая хроматография особенно в сочетании с масс-спектрометрическими

методами детектирования. Не стали исключением и методы ЭПР: созданы малогабаритные коммерческие спектрометры, которые позволяют осуществлять мониторинг технологических процессов, связанных как с переработкой и использованием углеводородов, так и различных полимеров, продуктов питания и медицинских препаратов. Ограничения высокой стоимости и большого размера оборудования, трудностей в обслуживании и необходимости иметь высококвалифицированный персонал, изначально ассоциирующиеся с ЭПР-исследованиями, постепенно уходят в прошлое.

Наиболее часто используемая частота ЭПР 9,5 ГГц определяет применение металлических волноводов, объемных резонаторов, а также клистронов в качестве источников СВЧ излучения. Однако современные радиокомпоненты, повсеместно используемые в сотовых телефонах, могут успешно заменить компоненты традиционных спектрометров ЭПР. Более того, переход в диапазон частот порядка единиц ГГц позволяет существенно увеличить объем и коэффициент заполнения резонатора и проводить исследования биологических образцов и углеводородных смесей в условиях трубопровода [47].

В качестве примера миниатюрного спектрометра ЭПР можно привести прибор, разработанный компанией «Active Spectrum, Inc.» для непрерывного контроля содержания асфальтенов в потоке сырой нефти и степени деградации. Постоянное магнитное поле величиной 0,12 Тл протягивается в достаточно узком диапазоне  $\pm 135$  мТл. Радиочастотный микроволновый резонатор настроен на основную частоту 3,3 ГГц. Прибор способен работать при высокой температуре и давлении протекающей нефти. Общая потребляемая мощность спектрометра не превышает 30 Вт [48].

### 1.3.5. Применение методов динамической ядерной поляризации для ЯМР каротажа

Методы ядерного магнитного резонанса (ЯМР) являются одними из самых эффективных современных методов физико-химического исследования состава и структуры широкого класса органических и неорганических соединений, включая углеводородное сырье и продукты его переработки [8]. Большие успехи к настоящему времени достигнуты в использовании данных ЯМР каротажа (ЯМК) для выявления и дифференциации всех пластовых флюидов, таких как свободная вода, связанная вода, нефть, газ, для оценки насыщенности связанной воды, пористости и др. [49]. Однако ключевой проблемой для ЯМР приложений, которая зачастую ограничивает применение этого метода, является проблема низкой чувствительности. Ее природа связана с величиной магнитного момента ядерных спинов, что приводит к низкому уровню макроскопической поляризации при комнатной температуре и слабом сигнале радиочастотного (РЧ) поглощения в ЯМК экспериментах. Одним из действенных путей решения данной проблемы является применение методов динамической поляризации ядер (ДПЯ). ДПЯ основана на процессах переноса высокой поляризации от электронной подсистемы (от парамагнитных центров) к связанной с ней ядерной подсистеме, поскольку магнитный момент электронных спинов на 3 порядка больше ядерных. ДПЯ проявляется в изменениях в спектрах ЯМР под воздействием РЧ излучения с частотами, резонансными с электронными переходами в изучаемом веществе.

В 1953 году американский физик Альберт Оверхаузер опубликовал теоретическую работу по двойному электрон-ядерному резонансу, где указал на возможность поляризовать ядра металлов приложением мощного насыщающего импульса на частоте электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) [50] (см. рисунок 1.6). Первое подтверждение теории было получено в

экспериментах по поляризации ядер в металлическом литии [51]. Процесс ДПЯ по механизму описанному Оверхаузером (ОДПЯ) очень эффективен в (слабо)вязких жидкостях, где существует достаточно быстрое взаимное перемещение спиновых подсистем в пространстве [52-56]. Согласно теоретическим расчетам, при использовании ОДПЯ можно ожидать максимального теоретического усиления сигнала протонного ЯМР в 658 раз. Оптимизация условий эксперимента для наблюдения максимального усиления сигнала ЯМР является нетривиальной теоретической, технической и исследовательской задачей.

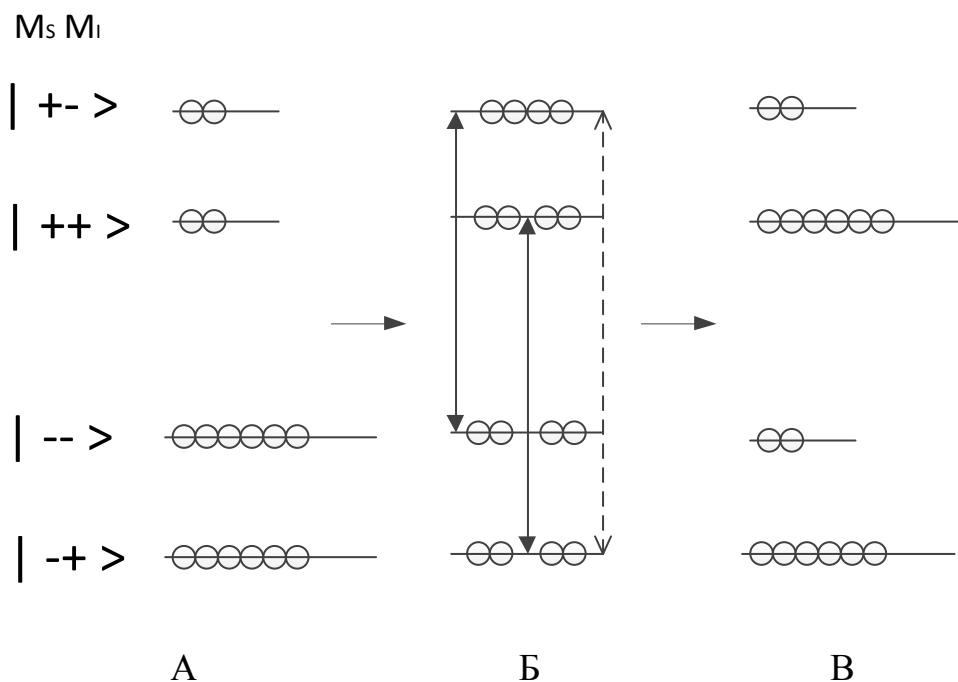


Рисунок 1.6. (А) Упрощенная диаграмма уровней энергии и населенностей уровней для системы с  $S = 1/2$  и  $I = 1/2$  в сильном магнитном поле. (Б) Та же диаграмма при насыщении основного перехода (сплошные вертикальные линии) с помощью переменного магнитного поля на частоте ЭПР; штриховая вертикальная линия обозначает релаксационные («флип-флоп») переходы. (В) Результирующие населенности уровней и возникновение ядерной поляризации [57, 58].

Основным необходимым условием ОДПЯ является наличие в изучаемой системе парамагнитных центров. В середине 1950-х годов был обнаружен парамагнетизм нефти и других углеводородных соединений

[1, 59, 60]. Эдварду Пойндекстеру удалось использовать данный факт, чтобы проанаблюдать ОДПЯ на протонах сырой нефти в магнитном поле  $B = 1,85$  мТл и достичь усиления сигнала ЯМР в 15 раз в лабораторных условиях [61]. Он же, запатентовал возможность использования ОДПЯ для целей ЯМК [62]. Среди заявленных пунктов патентной формулы – возможность качественного анализа наличия воды и углеводородов в пластовом флюиде и метод их идентификации при регистрации протонного резонанса с использованием эффекта ОДПЯ в процессе геофизических исследований в скважине.

Знак и величина эффекта ОДПЯ зависят от многих факторов – природы парамагнитного центра, его концентрации, типа его взаимодействия с ядерной подсистемой, типа основного протонного растворителя, температуры, вязкости, частоты, мощности и направления радиочастотного поля источника ЭПР излучения, релаксационных характеристик, концентрации растворенных примесей и др. Многие из этих параметров могут быть получены из ЭПР измерений [56, 63 - 65].

В заключение сформулируем основные результаты краткого литературного обзора, приведенного в первой главе диссертации.

1. Начиная с середины 1950-х гг. для исследований нефти и асфальтенов в основном применялись классические методы стационарного ЭПР X-диапазона, что нашло свое отражение в литературе, изданной до 2000 г. Однако в последние десятилетия стали доступными новые возможности ЭПР спектроскопии (высокочастотный ЭПР, разнообразные импульсные методики), которые не использовались в полной мере для изучения сложных углеводородных систем, несмотря на то, что данные методы хорошо зарекомендовали себя при изучении различных материалов.

2. В связи с истощением запасов традиционных «легкоизвлекаемых» природных ресурсов, особенно актуальными становятся как фундаментальные исследования сложных углеводородных систем, в том числе с помощью методов ЭПР, так и возможность применения результатов исследований в промышленности, в частности в трудоемких процессах добычи, транспортировки и переработки высоковязкой нефти и влажного газа.

3. Активное внедрение методов ЯМК при исследовании скважин в последнее время делает необходимым проведение дополнительных исследований по изучению возможности применения динамической ядерной поляризации с целью усиления сигнала ЯМР. ЭПР исследования в импульсном режиме позволяют оценить времена релаксации и другие динамические характеристики парамагнитных центров углеводородных систем, что может дать дополнительную информацию не только при проведении ядерно-магнитного каротажа, но и в задачах классификации (паспортизации) нефти различных месторождений и контроля параметров исходного углеводородного сырья при его переработке.

## ГЛАВА 2

ПРИМЕНЕНИЕ ТЕХНИКИ ЭПР-СПЕКТРОСКОПИИ И ПРЕИМУЩЕСТВА  
ВЫСОКОЧАСТОТНОГО ЭПР

## 2.1. Чувствительность и разрешающая способность ЭПР спектрометров

Величина сигнала ЭПР в первом приближении пропорциональна произведению разности заселеностей уровней энергии. Энергия квантов прямо пропорциональна частоте излучения. Разность заселеностей уровней в свою очередь также примерно пропорциональна величине магнитного поля и, следовательно, резонансной частоте. Практически пропорциональность между частотой излучения и резонансным значением поля выполняется в интервале от мТл до Тл. Отсюда следует, что чувствительность спектрометра ЭПР возрастает приблизительно пропорционально квадрату частоты излучения. Однако ряд факторов ставит верхний предел применяемых частот [66].

Один из них — это размер образца. При высоких частотах размеры микроволнового резонатора оказываются порядка нескольких миллиметров, и, хотя чувствительность на единицу объема велика, малый объем образца может снизить общую чувствительность вследствие небольшого количества парамагнитных центров в образце. Далее, при высоких частотах необходимо сильное и однородное в пределах образца магнитное поле: с обычными магнитами трудно получить магнитное поле с индукцией выше 2,5 Тл, сверхпроводящие магниты позволяют получить поле порядка 10 - 20 Тл. Наконец, для водных образцов при переходе в W-диапазон чувствительность ухудшается вследствие диэлектрических потерь.

По мере развития техники ЭПР ограничения на содержание воды в образцах постепенно смягчаются, и в целом многие современные

спектрометры по чувствительности приближаются к теоретическому пределу. Теоретически минимальное обнаруживаемое число парамагнитных центров в резонаторе (отношение сигнал/шум равно единице) в предположении лоренцевой формы линии поглощения, выполнения закона Кюри и отсутствия насыщения определяется по формуле [66]

$$N_{\min} = \frac{3V_C k T_S \Gamma}{2\pi g^2 \beta^2 S(S+1) B_r Q_u} \cdot \sqrt{\frac{F k T_d b}{P_0}}, \quad (2.1)$$

где  $V_C$  – объем резонатора;

$k$  – постоянная Больцмана;

$T_S$  – температура образца;

$\Gamma$  – полуширина линии поглощения;

$B_r$  – магнитное поле в центре линии поглощения;

$Q_u$  – эффективная добротность резонатора;

$T_d$  – температура детектора;

$b$  – ширина полосы усиления и детектирования;

$P_0$  – мощность СВЧ поля;

$F$  – фактор шума, создаваемого любыми другими источниками, кроме шума детектора (в идеальном случае  $F = 1$ ).

Разрешающая способность наряду с чувствительностью является существенной характеристикой спектрометра, и зачастую улучшение разрешающей способности приводит к ухудшению чувствительности. Ниже рассмотрены основные факторы, влияющие на чувствительность и разрешающую способность.

1. *Амплитуда модуляции.* Для повышения чувствительности спектрометров ЭПР постоянное магнитное поле модулируется с малой амплитудой. При этом сигнал, измеряемый детектором, амплитудно-модулирован на частоте модуляции, обычно 100 кГц. Вклад шумов также ограничен частотами, близкими к этой частоте. Интенсивность шумов кристаллического детектора обратно пропорциональна частоте

детектируемого сигнала ( $1/f$ ) и на высокой частоте 100 кГц мала по сравнению с шумами, создаваемыми другими источниками.

Применение низких амплитуд модуляции способствует улучшению разрешающей способности, однако ведет к снижению чувствительности. Кроме того амплитуда модуляции должна быть мала по сравнению с шириной линии первой производной поглощения  $\Delta B_{max}$ , в противном случае форма спектра может искажаться. Иными словами, часть линии поглощения, которая сканируется за время одного полупериода колебания модулирующего поля, должна быть примерно линейной для получения отклика, представляющего собой первую производную линии поглощения.

Оптимальное значение амплитуды модуляции  $B_m$  зависит от цели эксперимента. Если важно получить высокое разрешение и правильную форму линии, то амплитуда модуляции должна удовлетворять условию  $B_m \leq 0,2 \cdot \Delta B_{max}$ . В обратном случае, когда прежде всего важна чувствительность, следует увеличить  $B_m$  до достижения максимальной амплитуды производной поглощения [67].

2. *Частота модуляции.* На практике частота модуляции магнитного поля мала по сравнению с шириной линии, выраженной в Герцах, т.е  $\omega_m \leq \frac{g\mu_B}{\hbar} \Delta B_{max}$ . Если частота модуляции  $\omega_m$  превышает ширину линии, то наблюдаются боковые резонансные сигналы, удаленных на расстояние  $\omega_m/\gamma_e$ , где  $\gamma_e = \frac{g\mu_B}{\hbar}$ , и занимающих интервал порядка  $B_m$ , мГл. При частоте модуляции 100 кГц боковые полосы появляются на расстоянии 3,6 мкГл. Форма узких линий (с шириной менее 5 мкГл) существенно искажается с появлением модуляционных боковых полос.

3. *Уровень мощности СВЧ-поля.* Амплитуда сигнала ЭПР растет пропорционально мощности, подаваемой на образец, при небольших значениях мощности и имеет максимум в точке насыщения. Насыщающая мощность СВЧ-поля вызывает переходы ЭПР с большей скоростью, и время

жизни спинового состояния уменьшается. Это приводит к неопределенности в энергии и, таким образом, - к увеличению ширины линии ЭПР. При максимальной амплитуде ширина линии в 1,2 раза больше, чем в отсутствие насыщения. Для того, чтобы избежать искажения формы линии, на практике обычно мощность СВЧ-поля уменьшают на 25% по сравнению с той мощностью, которая обеспечивала максимальную амплитуду сигнала.

*4. Концентрация парамагнитных центров.* В жидкых растворах низкой вязкости заметный вклад в уширение спектра вносит обменное взаимодействие. С увеличением скорости спинового обмена (неспаренные электроны двух СР обмениваются своими спиновыми состояниями) сначала будет наблюдаться уширение линий спектра вследствие уменьшения времени жизни каждого из спиновых состояний. Скорость спинового обмена пропорциональна концентрации радикалов, следовательно, при умеренной концентрации парамагнитных частиц в растворе вклад обменного взаимодействия в ширину линий также прямо пропорционален концентрации. При дальнейшем увеличении концентрации линии спектра продолжают уширяться и начинают смещаться к центру, сливаясь при достаточно высокой скорости обмена в одну линию. Слияние линий – проявление принципа неопределенности

$$\Delta t \cdot \Delta \nu \approx \frac{1}{2\pi}, \quad (2.2)$$

где  $\Delta t$  – наименьшее время, в течение которого еще можно различить спиновые состояния;

$\Delta \nu$  – расстояние между линиями спектра в единицах частоты.

Таким образом, если время жизни спинового состояния меньше  $\Delta t$ , то наблюдается только центральная линия. При еще больших концентрациях центральная линия сужается, т. к. электронные спины обмениваются так быстро, что среднее по времени значение поля близко к нулю.

В качестве иллюстрации можно привести стандартную методику определения концентрации парамагнитных центров по интенсивности

сигнала ЭПР [68] применительно к растворам комплексов меди различных концентраций. Измерения проводились в целях получения калибровочной кривой и границ «линейного режима» для последующего определения неизвестной концентрации меди в растворе по интегральной интенсивности сигнала ЭПР. При уменьшении концентрации парамагнитных центров меди от  $10^{-2}$  до  $10^{-6}$  моль/л интегральная интенсивность сигнала ЭПР убывает на 5 порядков. Отклонение зависимости от линейной (см. рисунок 2.1) связано с эффектами уширения линий ЭПР вследствие обменного взаимодействия.

Основным источником уширения в твердых телах является диполь-дипольное взаимодействие между соседними спинами электронов. Магнитный момент электрона создает вокруг себя магнитное поле, которое имеет порядок  $\mu_B r^{-3}$  и может составлять 10 мТл и более. Линии ЭПР при этом уширяются. Поскольку предельные ширины линий в твердых телах обычно превышают 0,1 мТл, то при концентрациях  $10^{-2} - 10^{-3}$  моль/л начинают проявляться эффекты уширения линий [66]. Отдельно нужно рассматривать случаи, когда парамагнитные центры склонны к агрегации, что в полной мере относится, например, к асфальтенам в нефти.

5. *Температура.* Магнитная восприимчивость парамагнетика, а следовательно и амплитуда сигнала ЭПР согласно закону Кюри обратно пропорциональна температуре. Поэтому для увеличения чувствительности следует работать при возможно более низкой температуре образца.

Кроме того во многих случаях температура влияет и на ширину линии. Наилучшее разрешение спектров ЭПР и минимальная ширина линии достигается при некоторой оптимальной температуре, индивидуальной для каждой парамагнитной системы. Как правило, эта температура ниже комнатной.

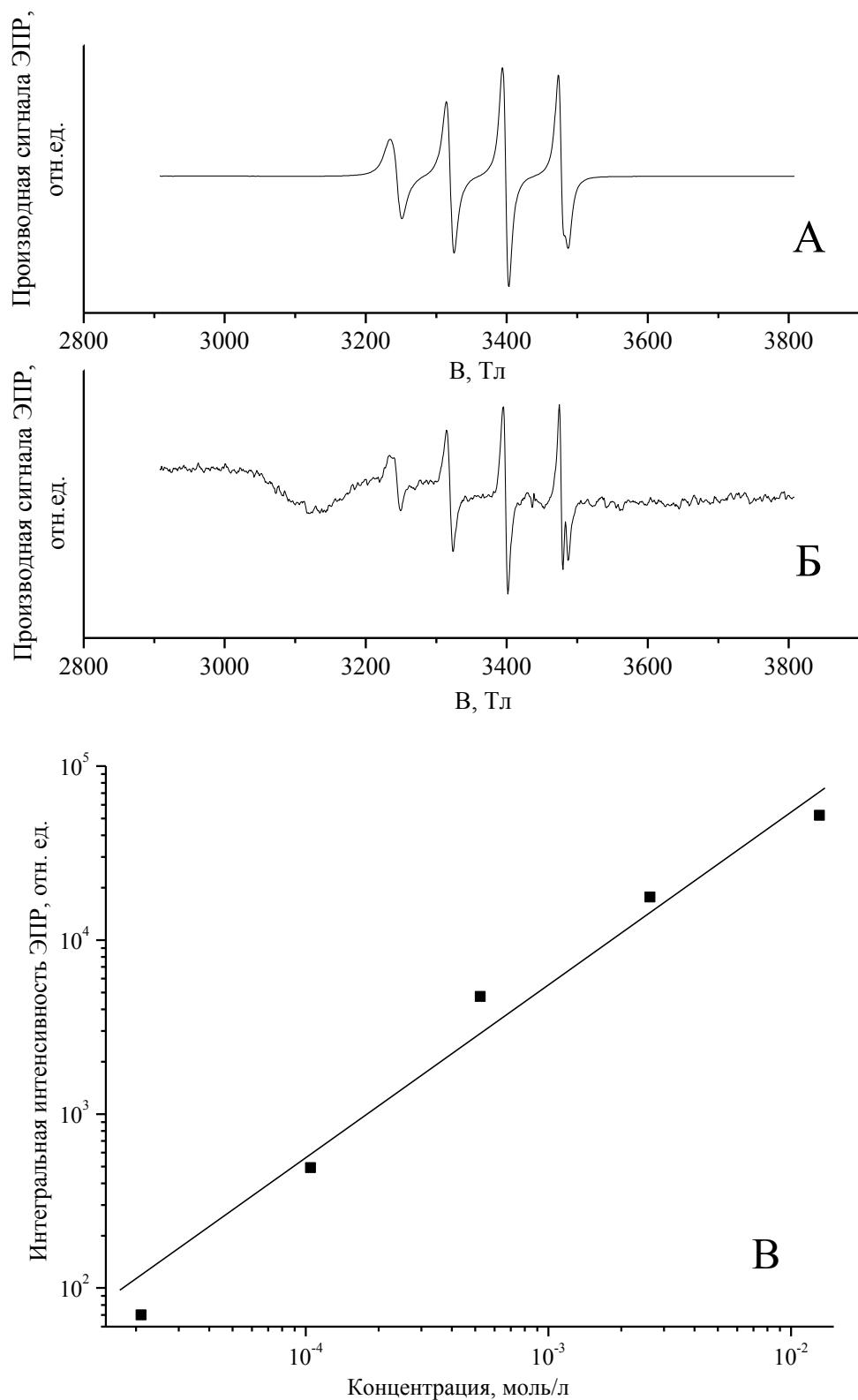


Рисунок 2.1. (А) Спектр ЭПР раствора комплексов меди с концентрацией  $1,31 \cdot 10^{-2}$  моль/л;  $T=300$  К,  $\nu=9,63$  ГГц. (Б) Спектр ЭПР раствора комплексов меди с концентрацией  $2,1 \cdot 10^{-5}$  моль/л;  $T=300$  К,  $\nu = 9,63$  ГГц. (В) Зависимость интегральной интенсивности спектров ЭПР от концентрации комплексов меди в растворе.

Время спин-решеточной релаксации  $T_1$  характеризует среднее время жизни данного спинового состояния. В случае малого времени  $T_1$  согласно принципу неопределенности уровни энергии окажутся размазанными. Так при  $T_1 = 10^{-9}$  с ширина линии составит около 6 мТл. При понижении температуры образца время спин-решеточной резко возрастает, и можно получить достаточно узкие линии. В особенности это относится к ионам многих редкоземельных металлов и актиноидов, ширина линий для которых определяется только малыми значениями  $T_1$ .

6. *Добротность резонатора.* Чувствительность ЭПР спектрометра прямо пропорциональна добротности резонатора. При этом в расчетах следует использовать эффективную добротность  $Q_u$ , учитывающую потери на согласование резонатора с волноводной системой, а также диэлектрические потери энергии, связанные с размещением образца внутри резонатора. В микроволновых резонаторах, используемых в спектрометрах ЭПР, важную роль играет относительная локализация электрического и магнитного полей. Образец необходимо располагать в максимуме магнитного и минимуме электрического микроволнового поля. В случае водных образцов, обладающих высокими диэлектрическими потерями, размещение образца имеет решающее значение. С ростом резонансной частоты диэлектрические потери становятся еще больше. Ампула или трубка, с помощью которой образец вводится в резонатор, помимо диэлектрических потерь, может также давать нежелательные сигналы ЭПР вследствие наличия различных дефектов. В результате спектр ЭПР может быть интерпретирован неверно.

Энергетические потери, связанные с токами, текущими по стенкам резонатора, можно ослабить путем покрытия стенок резонатора слоем серебра, на поверхность которого нанесено тонкое золотое покрытие, предохраняющее серебряный слой от окисления.

7. *Усреднение сигнала.* Для повышения чувствительности широко применяется метод усреднения сигнала, включающий сложение спектров,

полученных путем повторного сканирования. Спектр хранится в памяти компьютера как массив данных интенсивности в зависимости от частоты. Полезный сигнал будет возрастать пропорционально числу сканирований  $n$ , тогда как шум возрастает лишь пропорционально  $\sqrt{n}$ . Таким образом, благодаря своему случайному характеру шум постепенно компенсируется, и соотношение сигнал/шум возрастает пропорционально  $\sqrt{n}$ .

Другим возможным методом усреднения является применение RC-цепочек на выходе кристаллического детектора. Такой фильтр ослабляет высокочастотные шумы, однако ограничивает скорость сканирования. Если время сканирования  $\tau$  приблизительно равно постоянной RC-цепи, то линии спектра существенно искажаются. Увеличение времени сканирования в свою очередь не позволяет изучать короткоживущие парамагнитные центры.

## 2.2. Особенности импульсных методик ЭПР

Применение импульсных методик существенно расширяет возможности метода электронного парамагнитного резонанса и в значительной степени дополняет информацию, извлекаемую из спектров ЭПР, измеренных в стационарном режиме. Интенсивное развитие импульсные методики получили в последние десятилетия благодаря развитию технической базы, увеличению скорости цифровой обработки данных и творческому заимствованию приемов ЯМР Фурье-спектроскопии.

Импульсные методы позволяют измерять времена спин-спиновой и спин-решеточной релаксации, расшифровывать сложные спектры ЭПР гетерогенных систем, используя различие их динамических характеристик, оценивать расстояния между парамагнитными центрами, между парамагнитным ионом и окружающими ядрами и многое другое.

В классическом импульсном эксперименте измеряется сигнал микроволнового излучения спиновой системы после ее возбуждения одним

или несколькими микроволновыми импульсами. Сигнал импульсного ЭПР содержит как спектральную информацию, так и информацию о динамике спиновой системы, которую можно извлечь при дальнейшей обработке полученных данных [69].

В импульсном ЭПР важен коэффициент преобразования  $c$ , определяющий эффективность преобразования мощности микроволнового излучения в магнитное поле  $B_1$  [70]:

$$B_1 = c \cdot \sqrt{P_{mw}}, \quad (2.3)$$

Величина коэффициента зависит от частоты, добротности, и объема резонатора [70]:

$$c = k \cdot \sqrt{\frac{\mu_0 \cdot Q}{V_c \cdot \omega_{mw}}} \approx \omega_{mw} \cdot \sqrt{Q}, \quad (2.4)$$

где  $k$  – константа, зависящая от типа резонатора. Как видно из данного выражения, эффективность преобразования линейно возрастает с увеличением частоты.

В реальном эксперименте минимально возможная длительность импульса ограничена добротностью резонатора. Поле  $B_1$  не возникает в резонаторе мгновенно. После включения СВЧ-мощности поле нарастает за конечное время, прямо пропорциональное добротности и обратно пропорциональное частоте спектрометра. Так, на спектрометре X-диапазона с добротностью резонатора  $Q = 2000$  невозможно получить импульсы короче 60 нс. На малых частотах данная проблема решается путем понижения добротности. Но, как видно из выражения (2.4), это приводит к понижению эффективности преобразования мощности микроволнового излучения в магнитное поле. Более того, уменьшение добротности снижает величину сигнала ЭПР, и, следовательно, ухудшает чувствительность.

На более высоких частотах данное ограничение уже не столь существенно. В W-диапазоне минимальная длительность импульса при той же мощности составляет уже около 6 нс, и понижение добротности не

требуется. Кроме того, на высоких частотах эффективность преобразования будет значительно выше, т.к. поле  $H_1$  сосредоточено внутри гораздо меньшего объема. В результате в X-диапазоне для получения  $\pi/2$ - и  $\pi$ -импульсов требуется мощность порядка киловатта, в то время как на W-диапазоне достаточно уже сотен милливатт.

В настоящее время развитие стационарного высокочастотного ЭПР ограничено в основном максимально достижимыми магнитными полями коммерческих сверхпроводящих магнитов (сейчас это порядка 22 Тл). В качестве источников субмиллиметрового излучения в стационарном высокочастотном спектрометре могут выступать лазеры, работающие в дальней ИК-области на частотах до ТГц [71]. При этом используется безрезонаторная схема работы спектрометра.

В отличие от стационарных, импульсные спектрометры ЭПР существенно ограничены по частоте. Сейчас компания Bruker начала выпуск первого коммерческого спектрометра, работающего на 263 ГГц. Применение стандартной волноводной техники для столь коротких длин волн ведет к существенным потерям мощности при распространении излучения в волноводе. Поэтому для частот более 150 ГГц целесообразно использовать квазиоптические компоненты, при этом электромагнитное излучение распространяется в свободном пространстве [72].

Еще одна трудность заключается в том, что в импульсном ЭПР требуется большое поле  $B_1$  в области расположения образца, т.к. длительность СВЧ-импульсов должна быть мала по сравнению с временами электронной спиновой релаксации. Длительность импульса  $\pi/2$  связана с величиной поля следующим соотношением:

$$\frac{\pi}{2} = (\gamma_e \cdot B_1) \tau_{\pi/2}, \quad (2.5)$$

где  $\gamma_e$  – гироскопическое отношение для электрона. Однако выходная мощность современных источников падает как частота во второй степени. В

результате на частоте порядка 200 ГГц выходная мощность составляет около десятка милливатт.

### 2.3. Преимущества высокочастотного ЭПР

Вскоре после открытия ЭПР Евгением Константиновичем Завойским в исследованиях с применением метода ЭПР стали преимущественно использоваться спектрометры с рабочей частотой 9,5 ГГц, соответствующей X-диапазону [73]. В последнее время необходимые для построения высокочастотных ЭПР спектрометров высокомощные микроволновые источники и усилители для W-диапазона стали коммерчески доступными [74]. Первый коммерческий спектрометр, работающий на W-диапазоне как в стационарном, так и в импульсном режиме, был выпущен компанией Bruker в 1996 году. Сейчас техника ЭПР активно осваивается уже на частотах порядка сотен гигагерц. Это создало предпосылки для активного внедрения высокочастотного ЭПР в исследовательскую работу многими научными группами.

В таблице 2.1 приведены традиционные диапазоны микроволновых частот с характерными длинами волн, энергиями и магнитными полями для достижения  $g$ -фактора, равного двум.

Таблица 2.1. Традиционные диапазоны частот, используемые в ЭПР

	Частота $\nu$ , ГГц	Длина волны $\lambda$ , мм	Энергия $E$ , см $^{-1}$	Магнитное поле ( $g=2$ ) $B$ , Тл
<b>L-band</b>	1	300	0,03	0,03
<b>S-band</b>	3	100	0,1	0,11
<b>X-band</b>	9	33	0,3	0,32
<b>Q-band</b>	35	8,5	1,2	1,25
<b>W-band</b>	95	3	3,2	3,4
<b>J-band</b>	285	1	9,5	10,2

Высокочастотный импульсный ЭПР становится все более востребованным при исследовании структуры различных систем. Это обусловлено не только выигрышем в чувствительности, но и рядом других преимуществ использования высокой частоты, рассмотренных ниже.

1. Как уже было сказано, с увеличением индукции постоянного магнитного поля линейно возрастает спектральное разрешение спектров ЭПР. В X-диапазоне две линии с близкими по значению  $g$ -факторами могут не разрешаться, и в таком случае в спектре наблюдается лишь одна широкая линия. При работе в W-диапазоне, согласно соотношению  $h\nu = g\mu_B B$ , используются поля, в десять раз большие по сравнению с X-диапазоном: порядка 0,3 Тл на частоте 9,5 ГГц и 3,3 Тл на 95 ГГц (для  $g$ -факторов  $g \approx 2$ ). Таким образом, спектральное разрешение также возрастает в десять раз.

Данный эффект, в частности, наблюдался на спектрах ЭПР образцов сырой нефти, взятых из различных нефтяных месторождений Татарстана (см. рисунок 2.2 А), а также на спектрах битума (см. рисунок 2.2 Б). В X-диапазоне видно, что в спектре присутствуют дополнительные линии, наложенные на линию СР, но идентифицировать их трудно. Однако в W-диапазоне на спектрах сырой нефти наблюдаются 8 четких линий сверхтонкой структуры, обусловленных взаимодействием неспаренного электрона с ядром, спин которого равен  $7/2$ . Данные линии приписываются ванадию ( $^{51}\text{V}$ ,  $I = 7/2$ , естественная распространенность 99,75%). Кроме того, в спектре ЭПР битума присутствуют также 6 линий марганца ( $^{55}\text{Mn}$ ,  $I = 5/2$ , естественная распространенность 100%).

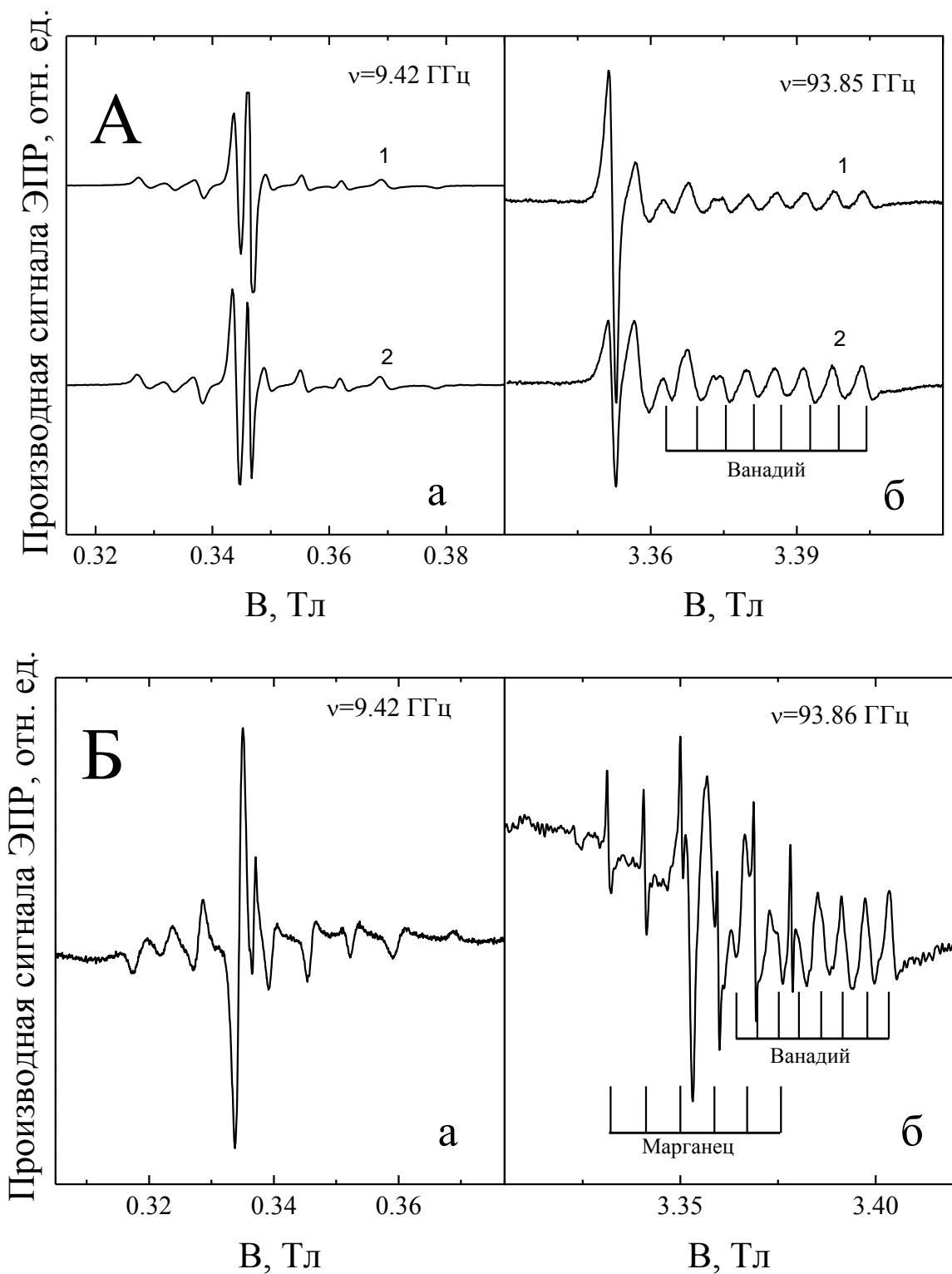


Рисунок 2.2. Спектры ЭПР двух образцов сырой нефти (А) и образца битума (Б) в X- и W-диапазонах, снятые при комнатной температуре. а. X-диапазон, б. W-диапазон. 1 – экспериментальные спектры, 2 – смоделированные спектры.

В качестве другого примера рассмотрим рисунок 2.3, на котором приведены адаптированные спектры ЭПР хрома ( $3d^1$ ,  $S=1/2$ ,  $I=0$ ) в соединении  $Na_3Cr(O_2)_4$ , представленные в работе [75]. В X-диапазоне наблюдается широкая одиночная линия, в том время как на частоте 375 ГГц получен хорошо разрешенный информативный ромбический спектр с  $g_1=1.9848$ ,  $g_2=1.9802$ ,  $g_3=1.9544$  [75].

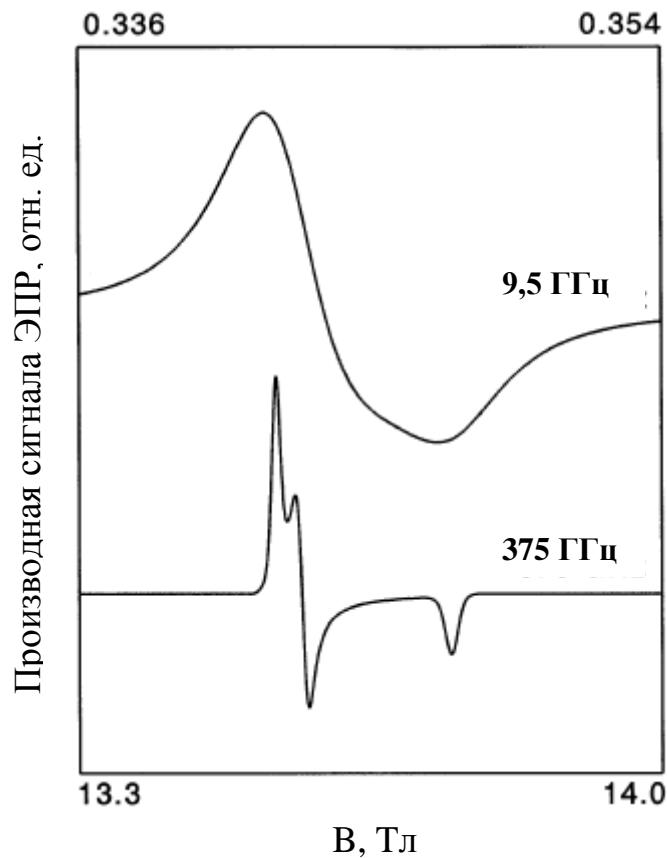


Рисунок 2.3. Нормированные спектры ЭПР Cr ( $3d^1$ ,  $S=1/2$ ,  $I=0$ ) в  $Na_3Cr(O_2)_4$ . Верхняя горизонтальная ось соответствует частоте 9,5 ГГц, нижняя горизонтальная ось – частоте 375 ГГц [75].

2. Кроме того, используемым в W-диапазоне полям порядка 3,3 Тл, соответствуют более высокие ларморовские частоты ядер, поэтому спектральное разрешение спектров ДЭЯР также существенно повышается (см. рисунок 2.4). Это позволяет уверенно идентифицировать ядра, с которыми взаимодействует неспаренный электрон, даже в тех случаях, когда сверхтонкая структура спектра ЭПР остается неразрешенной. В более низких

полях спектры ДЭЯР систем с несколькими различными ядрами уширены вследствие наложения сигналов от ядер друг на друга.

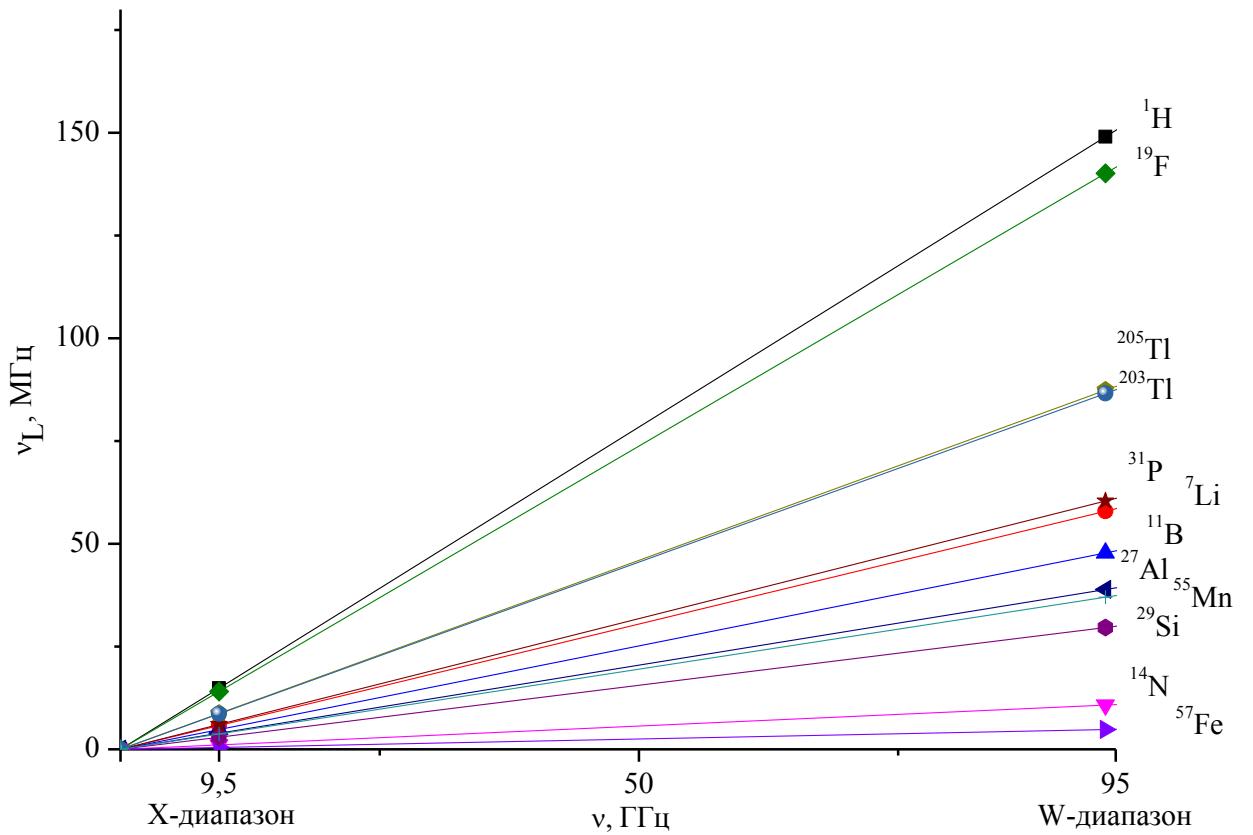


Рисунок 2.4. Ларморовские частоты некоторых ядер в зависимости от частоты ЭПР.

В качестве примера рассмотрим гамма-облученный фторид лития, обладающий кубической структурой кристаллической решетки. Парамагнитным центром в данном образце является радиационный дефект, расположенный на оси симметрии типа  $C_2$ . На спектрах ДЭЯР фторида лития, снятых в W-диапазоне (см. рисунок 2.5(А)), видны линии соответствующие сверхтонкому взаимодействию электрона дефекта с ядрами атомов фтора и изотопов лития, что согласуется с работами [76, 77]. Узкие линии на ларморовских частотах фтора и  $^{7}\text{Li}$  соответствуют взаимодействиям с сильно удаленными от дефекта атомами. Сигнал ДЭЯР на ларморовской частоте  $^{6}\text{Li}$  не наблюдается ввиду малости концентрации данного изотопа в образце. По мере приближения атомов окружения к дефекту, взаимодействие между ними усиливается, что приводит к расщеплению линий спектра. На

рисунке 2.5(А) также отмечена константа сверхтонкого взаимодействия с ближайшим ядром  $^{19}\text{F}$ . Для сравнения в X-диапазоне спектр ДЭЯР (см. рисунок 2.5(Б)) имеет более сложную структуру, препятствующую его интерпретации и идентификации ядер ближайшего окружения дефекта.

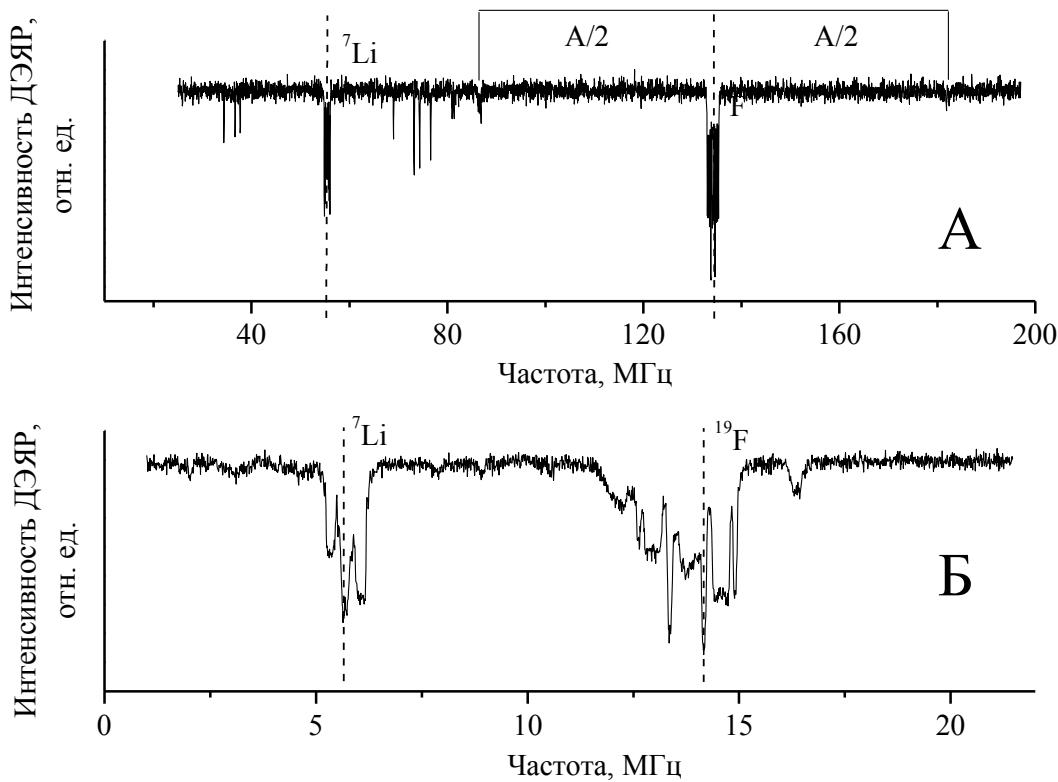


Рисунок 2.5. Спектры ДЭЯР гамма-облученного LiF для параллельной ориентации кристалла вдоль направления магнитного поля,  $T=300$  К. (А). W-диапазон  $\nu=94,18$  ГГц, (Б). X-диапазон  $\nu=9,65$  ГГц.

3. Переход на более высокие частоты позволяет работать с системами, исследование которых на ЭПР-спектрометрах X-диапазона невозможно. Для ионов переходных металлов с электронным спином  $S > 1/2$  наличие кристаллического поля приводит к тому, что расщепление электронных состояний может существовать уже в нулевом внешнем магнитном поле. Если начальное расщепление превышает энергию кванта СВЧ-поля  $\hbar\omega$ , то наблюдение переходов ЭПР становится невозможным [9, 10].

К примеру, Cr(II) ( $3d^4$ ,  $S = 2$ ) допированный в ZnS, ZnSe, ZnTe был исследован на частотах от 30 до 210 ГГц в магнитных полях до 20 Тл. В X-

диапазоне сигнал ЭПР отсутствует ввиду малой энергии кванта микроволнового излучения по сравнению с величиной начального расщепления  $D$ . С увеличением частоты становится возможным наблюдение переходов между расщепленными подуровнями, позволяя провести измерение величины начального расщепления:  $-1.84 \text{ см}^{-1}$  для ZnS,  $-2.48 \text{ см}^{-1}$  для ZnSe,  $+2.29 \text{ см}^{-1}$  для ZnTe [78].

Немалый интерес представляет другая система – биоминералы, содержащие в небольших количествах парамагнитные центры: ионы переходных металлов, таких как железо, медь, кобальт, марганец, а также СР. Так при изучении методами ЭПР двухвалентного марганца в камне мочевого пузыря человека (см. рисунок 2.6) были обнаружены существенные изменения в спектре ЭПР при увеличении частоты.

Ион  $\text{Mn}^{2+}$  в исследуемой системе находится в кристаллическом поле аксиальной симметрии, имеет электронную конфигурацию незаполненной оболочки  $3d^5$ , основной терм иона –  $^6S_{5/2}$  ( $L=0$ ,  $S=5/2$ ). Кристаллическое поле расщепляет основной терм на три неэквидистантных подуровня. При наложении внешнего магнитного поля каждый из этих подуровней расщепляется на два зеемановских подуровня, образуя тонкую структуру спектра ЭПР. Благодаря тому, что ядро  $^{55}\text{Mn}$  обладает спином  $5/2$ , каждая линия тонкой структуры дополнительно расщепляется на шесть сверхтонких компонент с характерным расстоянием между ними  $8.5-10 \text{ мГл}$ . В результате спектр ЭПР двухвалентного марганца становится легко узнаваемым – пять групп из шести линий [79].

В W-диапазоне наблюдается хорошо разрешенная тонкая и сверхтонкая структура марганца, центральный секстет которой представлен на рисунке 2.6(Б). В X-диапазоне (см. рисунок 2.6(А)) в спектре появляются дополнительные «запрещенные» сверхтонкие линии с  $\Delta M_I = \pm 1$ . Эти линии обусловлены эффектами второго порядка, вызванными перекрестными членами спинового гамильтониана, описывающими тонкую и сверхтонкую структуры. Интенсивность «запрещенных» переходов, пропорциональная

отношению  $D/g\mu_B B$ , возрастает при уменьшении энергии кванта микроволнового излучения относительно величины начального расщепления  $D$  (при переходе из W- в X-диапазон). Сам параметр начального расщепления можно определить по положению линий ЭПР «запрещенных» переходов [58]. В силу вышеуказанных причин на частоте 9,42 ГГц наблюдаются только следы спектра  $^{55}\text{Mn}^{2+}$  и одиночная линия СР, содержащегося, по-видимому, в органической составляющей камня.

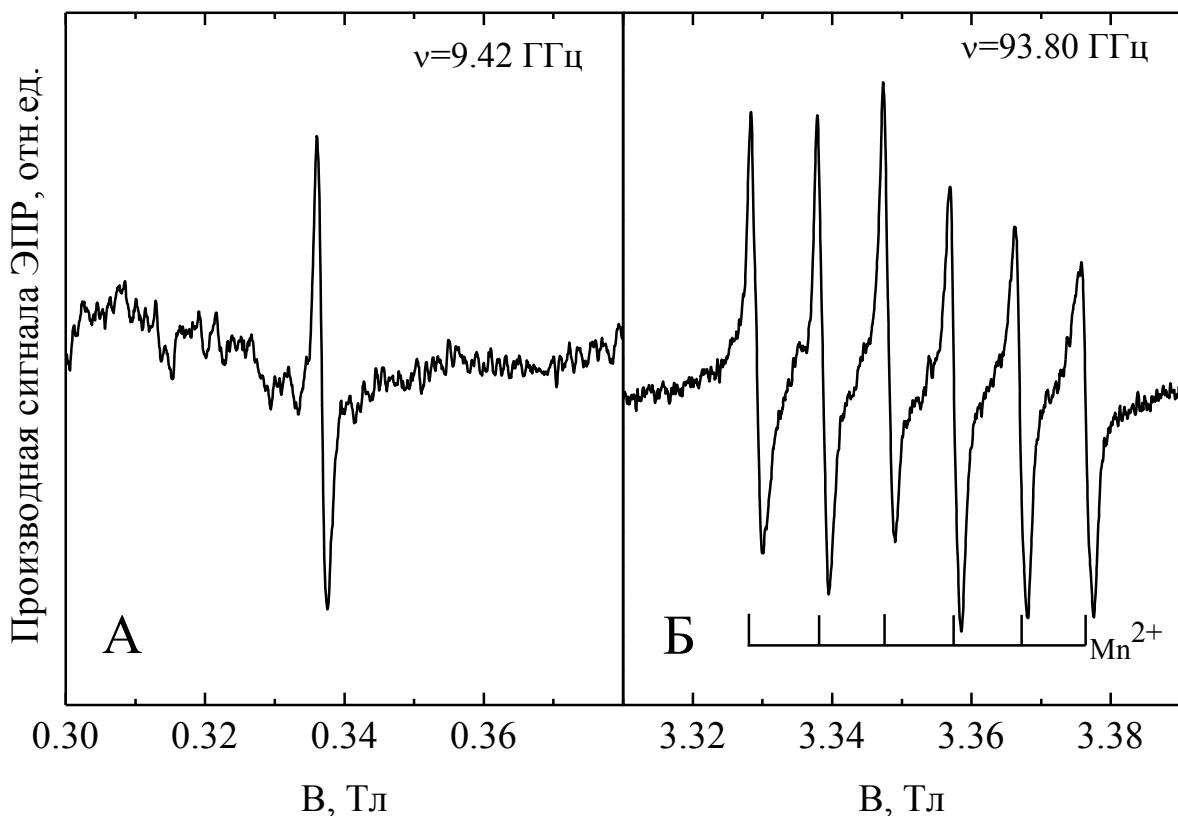


Рисунок 2.6. Спектры ЭПР ионов  $\text{Mn}^{2+}$  в камне мочевого пузыря для (А) X-диапазона и (Б) W-диапазона. Для W-диапазона представлен центральный секстет тонкой структуры.

4. Уменьшение длины волны излучения и объема резонатора на высоких частотах с одной стороны создает дополнительные трудности:

- сигнал ЭПР наблюдается от значительно меньшего числа парамагнитных центров;
- в резонаторе малого объема труднее поместить образец в минимум электрического поля.

С другой стороны помимо выигрыша в чувствительности также повышается и коэффициент заполнения резонатора (отношение объема образца к объему резонатора). Небольшой размер образца является преимуществом при исследовании минералов и биологических образцов, а так же в тех случаях, когда доступно лишь малое количество изучаемого вещества, например для монокристаллов или для пробных образцов, полученных при разработке методик синтеза новых соединений.

Яркой демонстрацией этого эффекта можно считать работы [80, 81] по исследованию в W-диапазоне монокристалла азурин – металлопротеина, содержащего ионы меди Cu(II) ( $3d^9$ ,  $S = 1/2$ ,  $I = 3/2$ ). Трехмерная структура азурин была определена по результатам рентгеноструктурного анализа. Проведению ЭПР исследований в X-диапазоне препятствовал малый размер монокристалла. Переход в W-диапазон позволил увеличить коэффициент заполнения резонатора в  $10^3$  раз, увеличив абсолютную интенсивность сигнала. Несмотря на то, что азурин имеет сложную структуру, анализ спектров ЭПР W-диапазона позволил определить угловую зависимость g-фактора и константы сверхтонкого взаимодействия  $A$  для монокристалла.

Другим примером, иллюстрирующим преимущества высокочастотного ЭПР при работе с образцами малого размера, является работа [82] по исследованию азото-замещенных вакансий (NV-центров) в детонационных наноалмазах, обладающих парамагнитными свойствами. В настоящее время известно множество методик создания NV-центров в алмазах [82], но почти все они характеризуются довольно низкой эффективностью и, следовательно, малой концентрацией образованных парамагнитных центров. С учетом того, что линейный размер образца в случае наноалмазного кластера как правило не превышает 10 мкм, максимальная концентрация спинов в образце составляет  $10^8$  –  $10^9$  мкм<sup>-3</sup>. Такое незначительное количество спинов в образце не позволяет зарегистрировать его спектр ЭПР в X-диапазоне на фоне шумов. Однако при работе в W-диапазоне с повышением коэффициента

заполнения резонатора регистрация сигнала ЭПР становится возможной даже без накопления и дополнительной подсветки образца (см. рисунок 2.7).

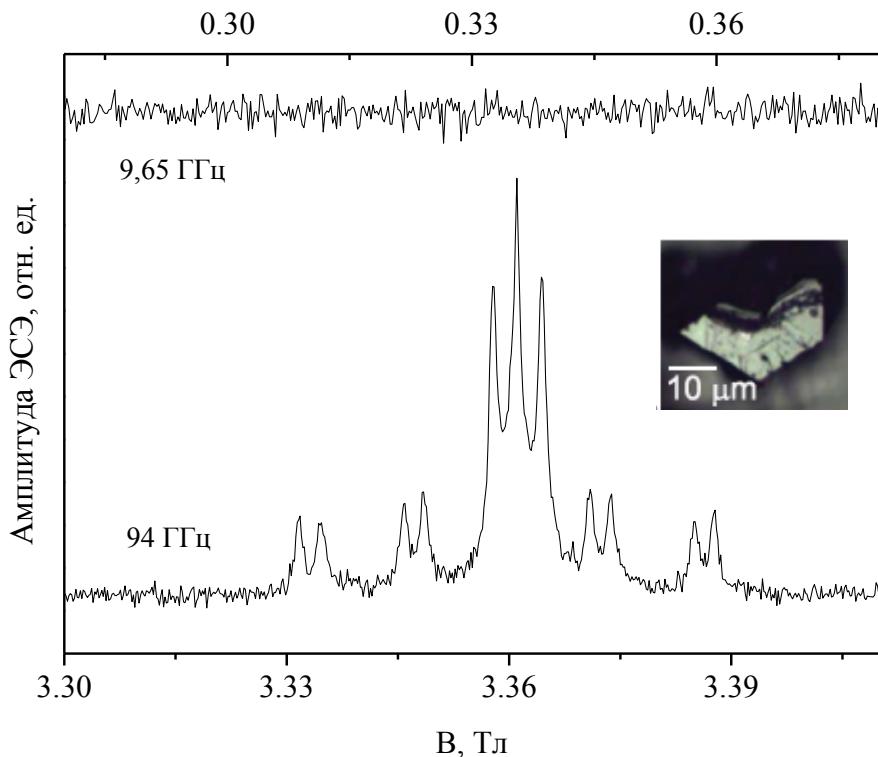


Рисунок 2.7. Эхо-детектированные спектры ЭПР NV-центров в кластере наноалмазов при комнатной температуре. На вставке представлено изображение наноалмазного кластера с указанием характерного размера [82].

5. Дополнительные преимущества имеет импульсный высокочастотный ЭПР. Он позволяет разделять перекрывающиеся линии, принадлежащие различным парамагнитным центрам. Данный метод основан на разнице во времени релаксации  $T_1$ , или  $T_2$  (сами времена легко измеряются). Изменяя расстояния между импульсами детектирующей последовательности, можно подавить сигнал от медленно релаксирующих центров, если разница во временах релаксации достаточно велика. В сочетании с увеличенным спектральным разрешением, это делает высокочастотный импульсный ЭПР мощным инструментом, помогающим в интерпретации наблюдаемых спектров.

Благодаря описанным выше преимуществам, несмотря на возникающие трудности, высокочастотный ЭПР/ДЭЯР используется в настоящее время

многими научными группами. Метод позволяет успешно исследовать объекты различной природы: от полупроводниковых материалов до радикалов в протеинах. ДЭЯР спектроскопия позволяет напрямую измерять распределение плотности электронной волновой функции на магнитных ядрах лигандов в неупорядоченных системах, т.к. величина изотропного сверхтонкого взаимодействия неспаренного электрона с окружающими ядрами определяется плотностью волновой функции электрона на них.

## ГЛАВА 3

## ИЗМЕРЕНИЕ РАСХОДА ВЛАЖНОГО ГАЗА

В литературе описаны концентрационные методы измерения расхода жидкостей и газов [83, 84], основанные на зависимости степени разбавления индикатора или примеси от величины расхода измеряемого вещества,  $Q_0$  при известной начальной концентрации индикатора,  $C_u$  и величине его расхода,  $q_u$ . После достаточного смешения индикатора с измеряемым веществом ниже по течению потока отбирается проба фиксированного объема, в которой измеряется концентрация индикатора,  $C_x$ . Расход измеряемого вещества при этом возможно определить из уравнения баланса индикатора [84]

$$Q_0 C_0 + q_u C_u = (Q_0 + q_u) C_x, \quad (3.1)$$

где  $C_0$  – возможная начальная концентрация индикатора в измеряемом веществе.

Если  $C_0 = 0$  и  $C_x \ll C_u$ , то [84]

$$Q_0 = q_u \frac{C_u}{C_x} \quad (3.2).$$

Таким образом, для измерения расхода жидкостей и газов необходимо с высокой точностью определять концентрацию индикатора в потоке после его перемешивания. Для влажного газа предложено сначала определять указанным выше способом расход жидкой фазы, а затем осуществлять коррекцию показаний преобразователей расхода газа.

В зависимости от вещества индикатора могут быть использованы следующие методы исследования: химические, колориметрические, флуорометрические, рефрактометрические, кондуктометрические. Данные методы предназначены для разовых или периодических измерений расхода при поверке/калибровке стандартных сужающих устройств и других преобразователей расхода газа. В работе [A1] впервые в качестве вещества

индикатора применены парамагнитные зонды двух различных типов. Благодаря своей химической структуре и свойствам один тип зондов растворим только в воде, а другой тип зондов растворим только в газовом конденсате. Интенсивность сигнала ЭПР, пропорциональная количеству парамагнитных зондов, убывает с уменьшением их числа в отобранный пробе, и при фиксированном объеме пробы пропорциональна концентрации индикатора,  $C_x$  после перемешивания [68]. Анализируя спектры ЭПР парамагнитных зондов в отобранных пробах, можно определить расход влажного газа в потоке.

Рассмотрим далее схему измерения расхода влажного газа концентрационным методом, упрощенно представленную на рисунке 3.1. Течение влажного газа в горизонтальном трубопроводе носит слоистый характер. В нижней части потока находится жидкая фаза влажного газа, состоящая из воды и газового конденсата. Поток влажного газа, текущий по трубопроводу (1) диаметром  $D$ , проходит через преобразователь расхода сухого газа (2). Как правило, преобразователь расхода представляет собой диафрагму – стандартное сужающее устройство, выполненное в виде тонкого диска с отверстием, имеющим со стороны входа потока острую прямоугольную кромку. Помимо создания перепада давления диафрагма дополнительно выполняет функцию перемешивания потока. Таким образом, при прохождении через сужающее устройство слоистая структура потока преобразуется в капельную (капли воды и газового конденсата взвешенные в газе). Капельный режим течения на горизонтальном участке трубопровода в силу гравиметрического осаждения постепенно преобразуется обратно в слоистый. С помощью систем впрыска (3) при постоянном расходе из емкости (4) в поток инжектируются растворы парамагнитных зондов с известной начальной концентрацией. Введенные зонды хорошо перемешиваются с водой и газовым конденсатом соответственно при капельном режиме течения. Ниже по течению на расстоянии не менее  $100 \cdot D$  режим течения возвращается к слоистому, что позволяет отобрать пробу

жидкой фазы потока влажного газа с помощью пробоотборной системы (5) установленной в нижней части трубопровода.

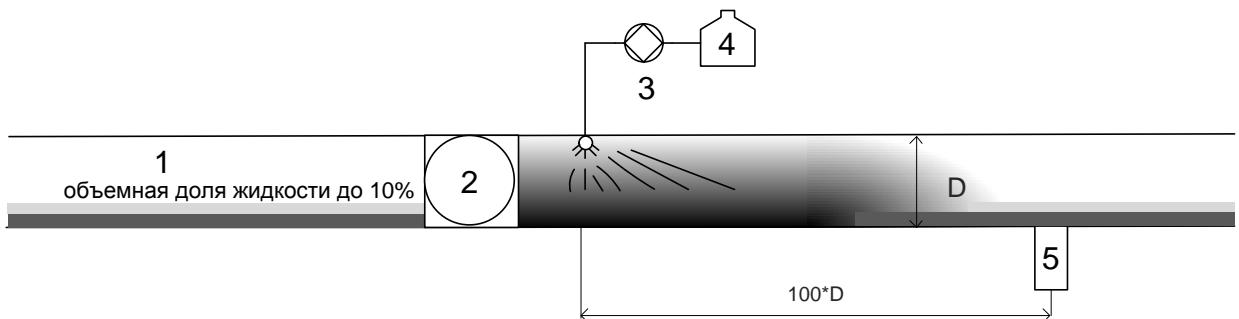


Рисунок 3.1. Схема измерения расхода влажного газа концентрационным методом. 1 – трубопровод, 2 - преобразователь расхода газа, 3 – система впрыска вещества индикатора, 4 – емкость с индикатором, 5 – пробоотборная система.

Отобранная проба помещается в СВЧ-резонатор спектрометра ЭПР, и регистрируется ее спектр ЭПР. По интенсивности полученного спектра определяется концентрация обоих типов введенных выше по течению потока парамагнитных зондов. Расход жидкой фазы, присутствующей в потоке влажного газа находится из уравнения баланса индикатора по формуле (3.2).

Необходимо отметить, что фактор перемешивания является критическим для предложенного метода. В слабо перемешанном потоке большая часть инжектированных зондов может быть увлечена более быстрой газовой фазой в верхней части трубопровода и не вступить во взаимодействие с водой и газовым конденсатом. В этом случае для правильного определения расхода по уравнению баланса необходимо вносить дополнительную поправку на начальную концентрацию зондов.

Работоспособность метода была определена в лабораторных экспериментах при помощи спектрометра ЭПР Elexsys 580 фирмы Bruker на частоте 9,5 ГГц (что соответствует длине волны 3 см, X-диапазон), амплитуда модуляции –  $5 \cdot 10^{-5}$  Тл, температура - 300 К.

В качестве парамагнитных зондов в экспериментах использовались сульфат меди (медный купорос), растворимый в воде и спиновый зонд

нитроксильного радикала 4-оксо-2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксил (TEMPONE), растворимый в керосине. Керосин был выбран в качестве приближенной модели газового конденсата. Необходимая концентрация зондов в воде и керосине достигалась путем перемешивания в ультразвуковой ванне, масса компонентов контролировалась взвешиванием на весах Vibra HT (абсолютная погрешность – 1 мг).

Парамагнитный ион  $\text{Cu}^{2+}$  (электронная конфигурация  $3d^9$ ) обладает спином  $S = 1/2$ . Кристаллы сульфата меди (II) или медного купороса имеют триклинную структуру кристаллической решетки, спектры ионов меди в таких кристаллах хорошо описываются следующими параметрами:  $g_{\parallel} = 2,08$ ;  $g_{\perp} = 2,27$ . В водных растворах медного купороса вследствие теплового движения анизотропный  $g$ -фактор усредняется, и наблюдается широкая (порядка 100 мТл) одиночная линия ЭПР с  $g \approx 2,17$  [79].

На рисунке 3.2 показано химическое строение молекулы TEMPONE. Для данного спинового зонда существует две различных валентных структуры, соответствующие локализации неспаренного электрона на атоме кислорода или на атоме азота. Для защиты от нежелательных химических реакций парамагнитный фрагмент молекулы окружен метильными группами ( $-\text{CH}_3$ ), ограничивающими сближение нитроксильного радикала с другими реакционно-способными соединениями [85].

Спектры ЭПР таких спиновых зондов обусловлены линиями сверхтонкой структуры нитроксильного радикала  $\text{NO}^+$  ( $3d^1$ ,  $S = 1/2$ ,  $I = 1$ ). Каждый из зеемановских уровней энергии неспаренного электрона за счет взаимодействия с ядром азота  $^{14}\text{N}$  расщепляется на три подуровня (см. рисунок 3.3).

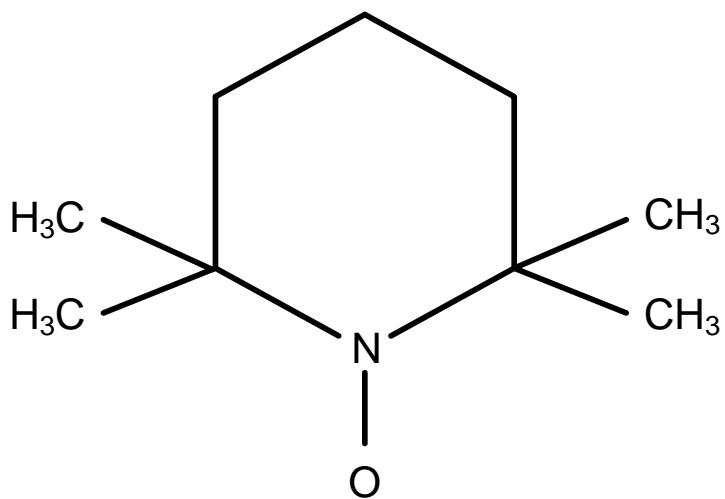


Рисунок 3.2. Химическое строение молекулы 4-оксо-2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксил (TEMPONE).

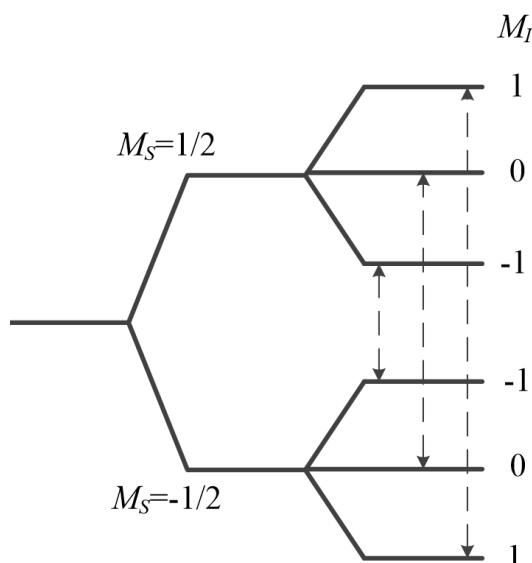


Рисунок 3.3. Схема энергетических уровней неспаренного электрона в молекуле нитроксильного радикала. Стрелками обозначены разрешенные переходы.

В разбавленных растворах молекулы нитроксильных радикалов совершают быстрое изотропное вращение, и их спектр ЭПР представляет собой триплет, центр которого соответствует изотропному  $g = 2,0059$ . Сравнительно узкие линии триплета отстоят друг от друга на расстояние равном изотропной константе сверхтонкого взаимодействия  $A = 3,1$  мТл (или 38 МГц в единицах частоты) [86]. При быстром молекулярном вращении в растворе спиновых зондов полностью усредняется анизотропное взаимодействие между неспаренным электроном и ядром азота. Иными

словами, это происходит когда характерное время  $\tau_c$  поворота зонда на угол  $90^\circ$  (время вращательной корреляции) существенно короче времени  $\tau_{\text{эл}}$  перехода электрона между двумя энергетическими уровнями, равного приблизительно 0,1 нс для обычных молекул в растворителях в случае X-диапазона при комнатной температуре [87].

Для описания и анализа спектров ЭПР используется формализм спинового гамильтониана [58]. Данный метод позволяет описать спектры с использованием сравнительно небольшого числа параметров (компоненты  $g$ -тензора, тензора СТВ, параметры начального расщепления и.т.д.) [79]. Спиновый гамильтониан нитроксильного радикала во внешнем магнитном поле  $B$  имеет вид [87]

$$\hat{H} = \mu_B \bar{B} \cdot \hat{g} \cdot \bar{S} + \bar{S} \cdot \hat{A} \cdot \bar{I} \quad (3.3).$$

Если парамагнитные частицы растворены в растворителе с низкой вязкостью, то положение спектра в магнитном поле и величина сверхтонкого взаимодействия определяются средними значениями диагональных элементов  $g$ - и  $A$ -тензоров, и уровни энергии системы можно найти с помощью изотропного гамильтониана [86]

$$\hat{H} = g \mu_B \bar{B} \cdot \bar{S} + A \bar{S} \cdot \bar{I} = g \mu_B B_0 S_z + A(S_x I_x + S_y I_y + S_z I_z), \quad (3.4)$$

где

$$g = \frac{1}{3} \text{Tr} \hat{g}, \quad (3.5)$$

$$A = \frac{1}{3} \text{Tr} \hat{A} \quad (3.5).$$

Расчетные и экспериментальные значения компонент тензоров сверхтонкого и зеемановского взаимодействия нитроксильных радикалов с достаточной полнотой представлены в монографии [88].

Образцы спиновых зондов, растворенные в керосине, помещались в стеклянный капилляр с внутренним диаметром 1 мм при помощи тонкой длинной пипетки. Общий объем образца не превышал 5 мкл, что позволяло

поддерживать добротность СВЧ-резонатора на приемлемом уровне. Образцы сульфата меди, растворенные в воде, помещались в стеклянный капилляр с внутренним диаметром 4 мм, общий объем образца не превышал 0,5 мл.

На рисунке 3.4 приведены спектры ЭПР спинового зонда TEMPONE, растворенного в керосине при различных концентрациях раствора.

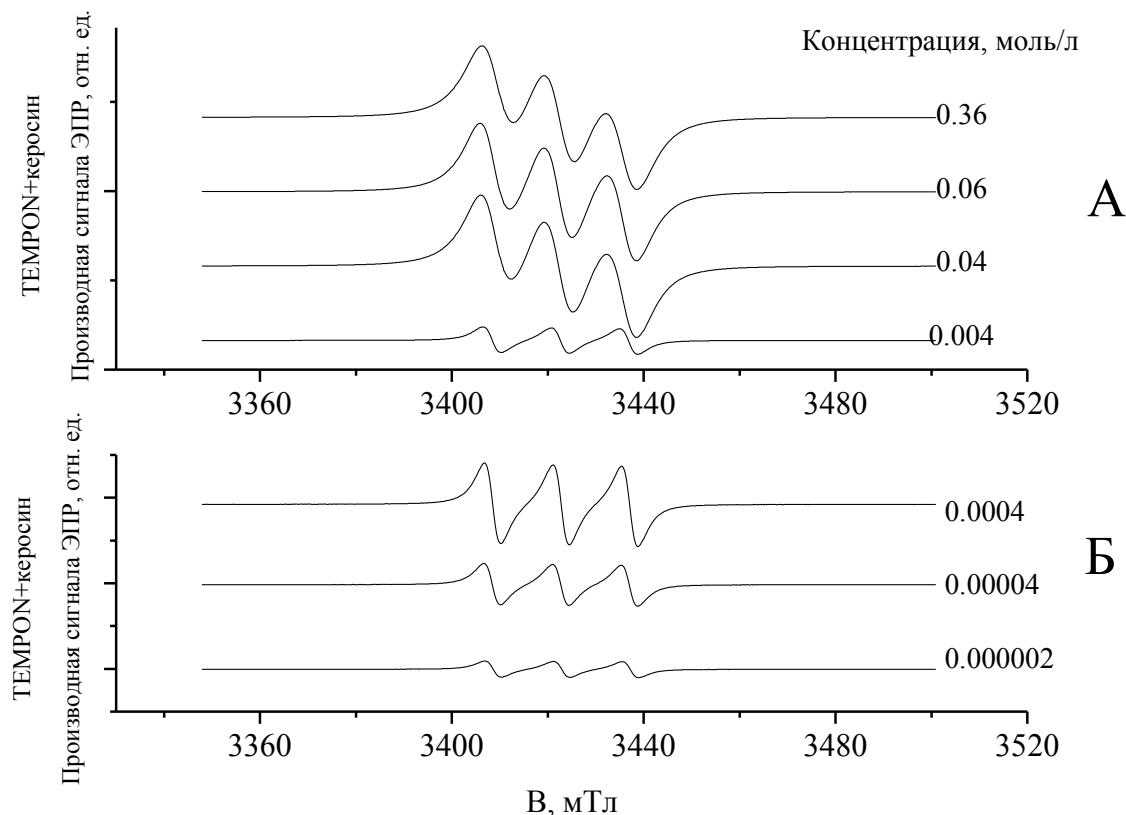


Рисунок 3.4. Спектры ЭПР нитроксильного спинового зонда, растворенного в керосине с различными концентрациями.  $T = 293$  К,  $\nu = 9,65$  ГГц. Масштаб по вертикальной оси на рисунке (Б) в 200 раз меньше, чем на рисунке (А).

По снятым спектрам путем двойного интегрирования были рассчитаны интегральные интенсивности сигналов ЭПР для различных концентраций обоих типов зондов. На рисунке 3.5 представлены зависимости интенсивности сигнала ЭПР указанных типов парамагнитных зондов от их концентрации.

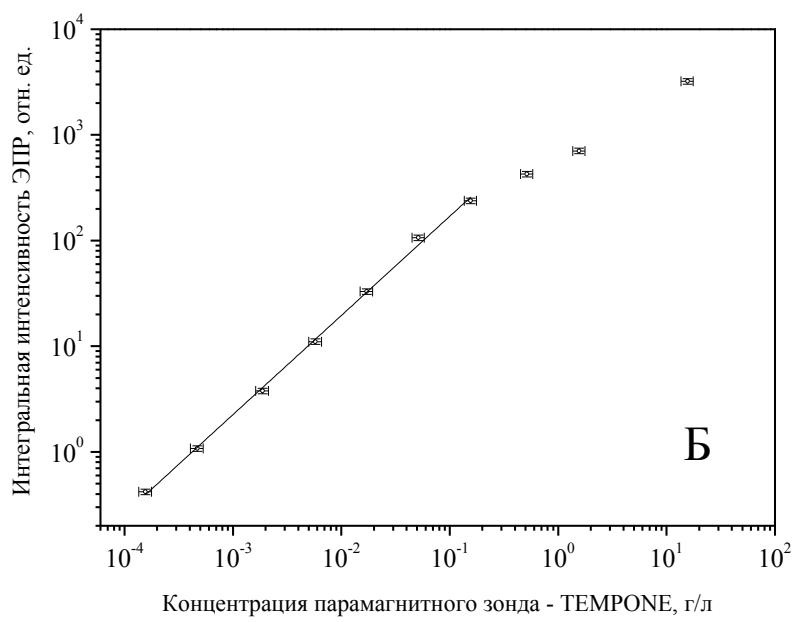


Рисунок 3.5. Зависимость интегральной интенсивности спектров ЭПР от концентрации для (А) сульфата меди растворенного в воде, (Б) нитроксильного спинового зонда растворенного в керосине.

Изменение формы спектров связано с дополнительными вкладами обменного взаимодействия в ширину линии для высоких концентраций спиновых зондов в образце. При превышении содержания спиновых зондов в 1 литре раствора значения 0,1 г зависимость интегральной интенсивности спектра ЭПР от концентрации спиновых зондов становится нелинейной

(см. рисунок 3.5 (Б)), что, по-видимому, связано с их неполным растворением и образованием кластеров [A5, 89]. При выборе диапазона концентраций спиновых зондов необходимо руководствоваться границами «линейного режима» зависимости интегральной интенсивности спектров от концентрации.

Также были проведены эксперименты, в ходе которых в СВЧ-резонатор спектрометра одновременно в различных количественных пропорциях помещались образцы сульфата меди в воде и растворы нитроксильного спинового зонда в керосине. На спектрах ЭПР (см. рисунок 3.6) одновременно присутствуют сигналы от обоих типов зондов, интенсивность этих сигналов меняется в соответствии с количественным соотношением двух растворов в резонаторе. Сигналы ЭПР от различных типов парамагнитных зондов возникают при значениях магнитного поля 0,315 и 0,345 Тл соответственно.

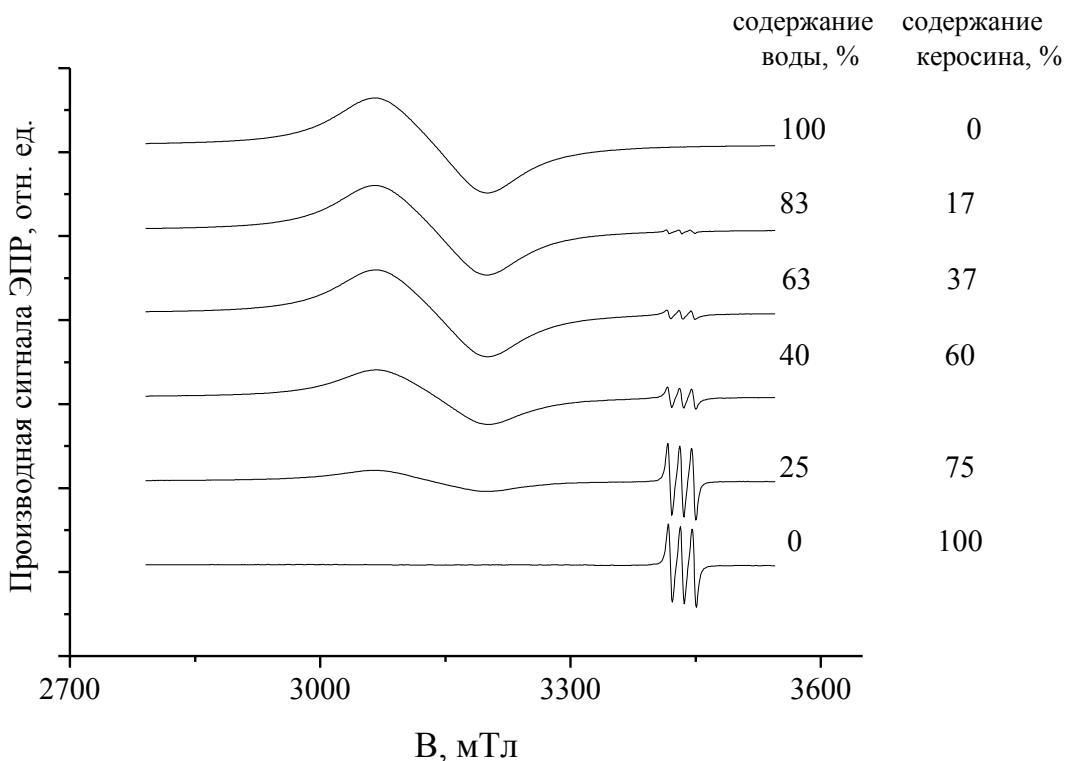


Рисунок 3.6. Спектры ЭПР обоих типов зондов при одновременной регистрации при различном количественном соотношении двух растворов в резонаторе.  $T = 293$  К,  $\nu = 9,65$  ГГц.

Интегральная интенсивность сигнала ЭПР убывает с уменьшением числа парамагнитных зондов в отобранный пробе. Сопоставив спектр ЭПР пробы неизвестной концентрации с «калибровочными» спектрами (см. рисунок 3.6), можно по интегральной интенсивности соответствующих сигналов определить концентрацию обоих типов зондов в пробе и, следовательно, определить процентное соотношение воды и керосина в образце. Затем на основании уравнения (3.2) определяется расход жидкости, после чего необходимо скорректировать показания преобразователей расхода газа, т.е. определить расход влажного газа [A1].

Благодаря высокой чувствительности метода ЭПР при определении концентрации парамагнитных зондов в пробе способ позволяет увеличить точность результатов измерений расхода влажного газа по сравнению с результатами работы [90], обеспечивает возможность одновременного определения содержания воды и газового конденсата во влажном газе. Кроме того за счет высокой чувствительности метода ЭПР достаточно вводить в поток влажного газа растворы с низкой начальной концентрацией парамагнитных зондов, что позволяет уменьшить ее затраты при проведении измерений. Данная методика может иметь практическое применение при высокоточных измерениях влажности газа в газодобывающей и газоперерабатывающей отраслях промышленности.

В отличие от способа и установки, описанных в главе 1, данный способ универсален относительно типа (сорта) газового конденсата, т.к. в качестве индикатора используются специально введенные в поток парамагнитные центры, сигналы от которых проявляются на известных частотах. Использование одного гидрофобного (TEMPONE) и одного гидрофильного (сульфат меди) спинового зонда позволяет однозначно определять принадлежность зонда к соответствующей фазе потока. К недостаткам способа относится довольно высокая стоимость спиновых зондов. Тем не менее необходимый для измерений влажного газа на практике объем вещества может быть минимальным. Так, для непрерывной в течение одного

часа циркуляции влажного газа в системе с расходом 120000 м<sup>3</sup>/сутки потребуется лишь 0,225 г концентрированного раствора спиновых зондов [90].

В заключение сформулируем основные результаты этой главы.

1. Разработан способ определения расхода влажного газа с применением методов ЭПР. Впервые в качестве вещества-индикатора применены спиновые зонды.

2. Использование различных типов спиновых зондов позволяет отдельно определить процентное содержание воды и керосина в мультифазном потоке влажного газа.

3. Определены границы области линейной зависимости интегральной интенсивности спектра ЭПР от концентрации вещества-индикатора. При дальнейшем увеличении концентрации наблюдается изменение формы спектров связанное с дополнительными вкладами обменного взаимодействия в ширину линии.

4. Способ может применяться при высокоточных измерениях влажности газа в газодобывающей и газоперерабатывающей отраслях промышленности.

Основные результаты данной главы опубликованы в работе [A1].

## ГЛАВА 4

## ИССЛЕДОВАНИЯ АСФАЛЬТЕНОВ МЕТОДАМИ ЭПР

## 4.1. Изучение взаимодействия между «свободными» радикалами и ванадил-порфириновыми комплексами

## 4.1.1. Материалы и методы

Объектами исследования были асфальтены, выделенные по стандартной методике [91] из технических битумов и карбоновых нефтей. Перечень исследованных образцов представлен в таблице 4.1.

Таблица 4.1. Исследованные образцы асфальтенов

№	Вид исходного сырья	Источник сырья*	Фракции
1	Технический битум	Нефтеперерабатывающий завод Республики Татарстан	$A_{нач}$ , $A_1, A_2$
2	Технический битум	Нефтеперерабатывающий завод Республики Казахстан	
3	Нефть из карбоновых отложений	Аканское месторождение (скважина 2023)	
4	Нефть из карбоновых отложений	Аканское месторождение (скважина 2262)	

\*Образцы нефтей предоставлены сотрудниками лаборатории химии и геохимии нефти ИОФХ им. А. Е. Арбузова Каз НЦ РАН, 92.

По схеме дробного осаждения асфальтенов из растворов в толуоле [93], исходные асфальтены,  $A_{нач}$ , были разделены на две фракции -  $A_1$  – выпадающая из толуольного раствора при добавлении 65% петролейного эфира как осадителя;  $A_2$  – выпадающая при максимальном (90%) добавлении петролейного эфира. Таким образом, было исследовано 12 образцов

асфальтенов и их фракций, которые представляли собой порошки с размером частиц около 10 мкм.

Спектры ЭПР регистрировались в стационарном и импульсном режимах на спектрометре Bruker Elexsys-580/680 в X- (9,5 ГГц) и W-диапазонах (94 ГГц) при температуре 300 К. Спектры ЭПР в стационарном режиме (cw) детектировались по стандартной методике с модуляцией магнитного поля [67]. Спектры ЭПР в импульсном режиме детектировались по амплитуде первичного электронного спинового эха (ЭСЭ) импульсной последовательностью « $\pi/2 - \tau - \pi - \tau$ -ЭСЭ» с одновременной разверткой внешнего магнитного поля. Задержка между первым и вторым микроволновыми импульсами ( $\tau = 240$  нс) была фиксирована, длительность  $\pi/2$  импульса составляла (18-36) нс. Времена поперечной релаксации ( $T_2$ ) измерялись по спаду амплитуды первичного ЭСЭ при увеличении интервала  $\tau$  между импульсами [94, 95]. Времена продольной релаксации ( $T_1$ ) измерялись методом инверсии – восстановления: « $\pi - \Delta - \pi/2 - \tau - \pi - \tau$ -ЭСЭ» при фиксированном значении  $\tau$  и изменяющемся времени  $\Delta$  [94, 95]. «Мертвое время» спектрометра составляло приблизительно 200 нс. Симуляция спектров ЭПР в стационарном режиме проводилась в программе Matlab с использованием программного пакета EasySpin [96].

#### 4.1.2. Спектры ЭПР порошков асфальтенов и измерение времени релаксации «свободных» радикалов и ванадил-порфириновых комплексов

Типичные cw-спектры ЭПР исследованных нефти и битумов в X- и W-диапазонах представлены на рисунке 4.1.

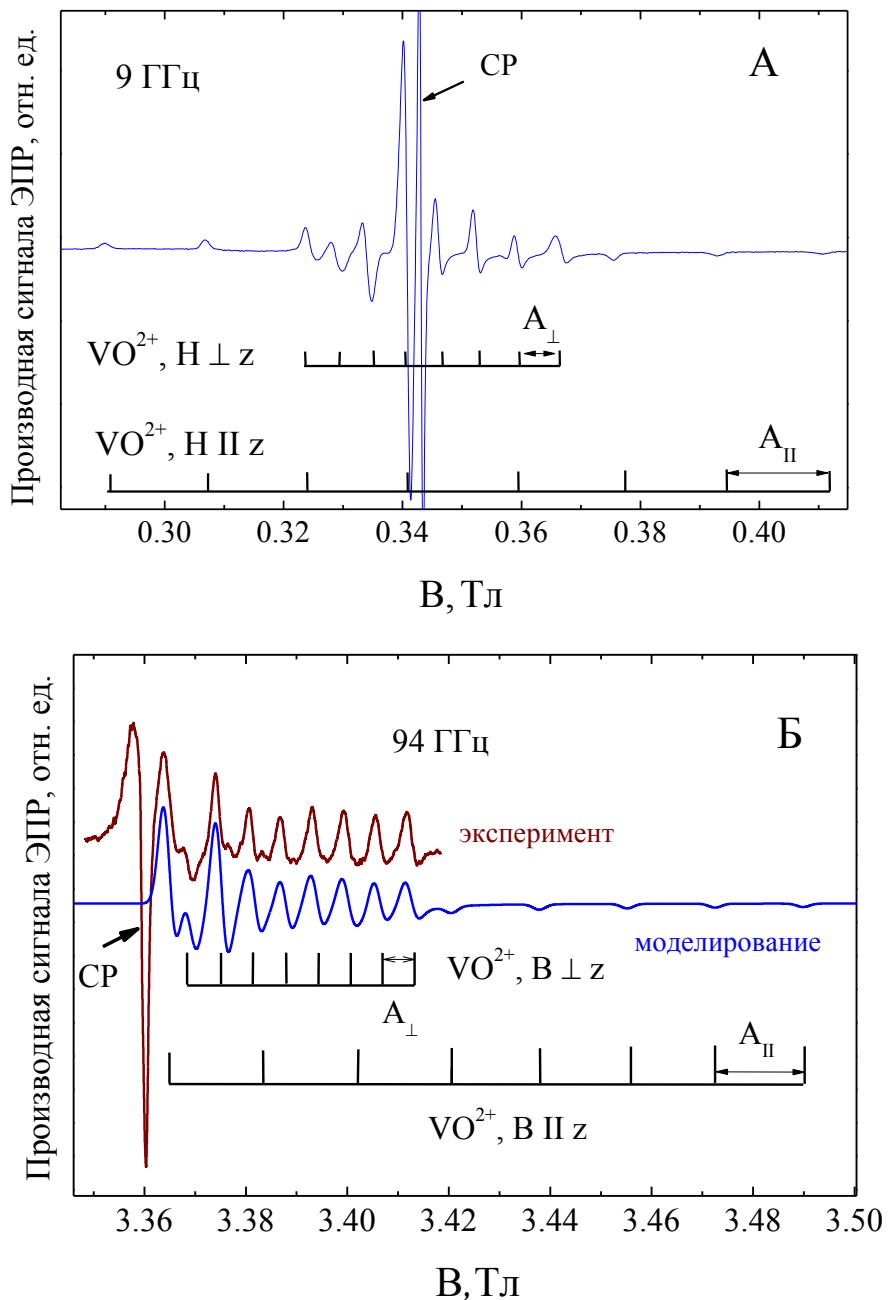


Рисунок 4.2. Экспериментальные и смоделированные спектры ЭПР фракции  $A_{\text{нac}}$  образца №3 в (А) X-диапазоне и (Б) W-диапазоне. Стрелками обозначены линии СР.

Спектры обусловлены линиями сверхтонкой структуры ванадил-ионов  $VO^{2+}$  ( $V^{4+}+O^{2-}\rightarrow VO^{2+}$ ,  $3d^1$ ,  $S = 1/2$ ,  $I = 7/2$ ) и линией СР [43, 97]. Атомы в молекулах ванадил-порфириновых комплексов (ВПК) расположены практически в одной плоскости (см. рисунок 4.2). Поэтому  $g$ - и  $A$ -тензоры ВПК имеют аксиальную симметрию. Порошковый спектр ванадил-ионов, состоящий из 16 линий сверхтонкой структуры (8 линий в параллельной и 8 в

перпендикулярной ориентации), обусловлен наличием у ядра ванадия  $^{51}\text{V}$  ядерного спина  $I = 7/2$ .

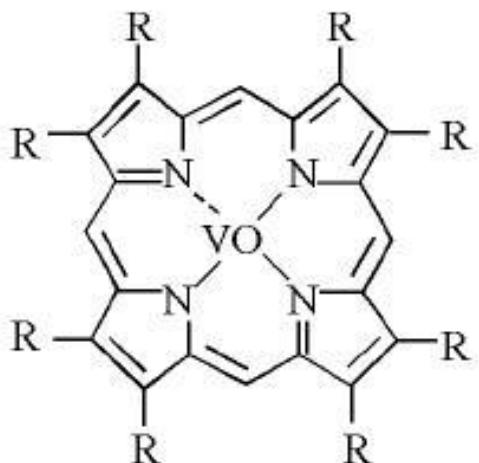


Рисунок 4.2. Строение ванадил-порфиринового комплекса. R – атом водорода или алкильный заместитель с длиной углеродной цепи от C<sub>1</sub> до C<sub>12-15</sub>.

Благодаря различию значений  $g_{\parallel}$  и  $g_{\perp}$  ВПК и СР, с увеличением микроволновой частоты линии спектра ЭПР ванадил-порфириновых комплексов, смещаются в сторону сильных полей относительно линии СР. Как результат, в отличие от X-диапазона, на частоте W-диапазона линии спектра ЭПР ванадил-порфиринов и СР не перекрываются. Это позволяет провести более корректные измерения релаксационных и спектроскопических характеристик наблюдаемых парамагнитных центров. Молекулы асфальтенов благодаря преобладающему в их структуре полициклическому ароматическому ядру имеют плоское пространственное строение.

Спектры ЭПР ванадил-порфириновых комплексов в X- и W-диапазонах хорошо описываются следующими параметрами:  $g_{\parallel} = 1,964 \pm 0,003$ ;  $g_{\perp} = 1,984 \pm 0,003$ ;  $A_{\parallel} = 17,0 \pm 2,0$  мТл,  $A_{\perp} = 6,0 \pm 1,4$  мТл. Соотношение интенсивностей линий сверхтонкой структуры ВПК для параллельной и перпендикулярной ориентаций, характерно для порошка. Спектры ЭПР всех исследованных образцов содержали сигналы ванадил-ионов и СР.

Для получения детальной информации о СР были проведены дополнительные измерения в импульсном режиме. На рисунке 4.3

представлены части спектров ЭПР в W-диапазоне, детектированные по амплитуде первичного ЭСЭ.

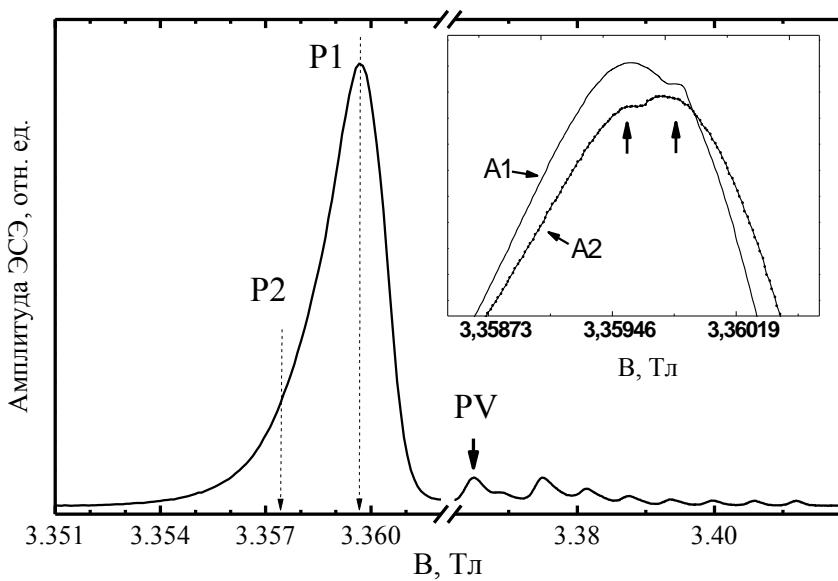


Рисунок 4.3. Спектры ЭПР в W-диапазоне, детектированные по амплитуде первичного ЭСЭ для образца №1, фракция  $A_{нач}$ . P1 и P2 – соответственно первое (параллельная ориентация) и второе (перпендикулярная ориентация) внешнее магнитное поле  $B$ ; PV – линия внешнего спектра на которой измерялись времена релаксации для ванадил-порфириновых комплексов; на вставке показано расщепление линии СР для фракций  $A_1$  и  $A_2$ .

Наблюдается неоднородное уширение линии СР, обусловленное усреднением спектров ЭПР отдельных молекул асфальтенов, имеющих различную ориентацию относительно внешнего магнитного поля ( $g_{\perp} = 2,0028 \pm 0,0005$ ;  $g_{\parallel} = 2,0040 \pm 0,0005$ ). Во всех измеренных образцах было обнаружено расщепление линии СР, которое может быть вызвано наличием как минимум двух типов СР с немного отличающимися значениями  $g$ -факторов (см. вставку на рисунке 4.3).

Измерение релаксации СР проводилось при двух различных значениях внешнего магнитного поля, отмеченных маркерами P1 и P2 на рисунке 4.3 и соответствующих параллельной и перпендикулярной ориентации молекул. Измерение релаксации ванадил-порфириновых комплексов проводились на слабополевой компоненте сверхтонкой структуры параллельной ориентации

комплекса при значении внешнего магнитного поля, отмеченного на рисунке 4.3 маркером PV.

Измерение времени спин-спиновой релаксации СР в точках магнитного поля Р1 и Р2, соответствующих параллельным и перпендикулярным ориентациям молекул асфальтена, выявили различия в распаде поперечной намагниченности для данных ориентаций. Отличия кинетики этого распада от одно-экспоненциального закона (см. рисунок 4.4) обусловлены влиянием на поперечную релаксацию процессов спектральной спиновой диффузии [94, 98]. Для описания данного процесса использовалась следующая аппроксимирующая функция, описывающая зависимость спада амплитуды первичного ЭСЭ ( $I_{\text{echo}}$ ) от интервала между импульсами  $\tau$  [98]

$$I_{\text{ECHO}} = M_{\text{CP}} \cdot \exp\left(-\frac{2\tau}{T_{2\text{CP}}}\right) \cdot \exp(-m\tau^2), \quad (4.1)$$

где  $M_{\text{CP}}$  – коэффициент, пропорциональный концентрации СР;  
 $T_{2\text{CP}}$  – время поперечной релаксации СР;  
 $m$  – коэффициент, учитывающий спектральную спиновую диффузию в СР.

Выражение (4.1) хорошо описывает полученные релаксационные кривые: на рисунке 4.4 сплошной линией обозначена аппроксимирующая кривая для образца №1.

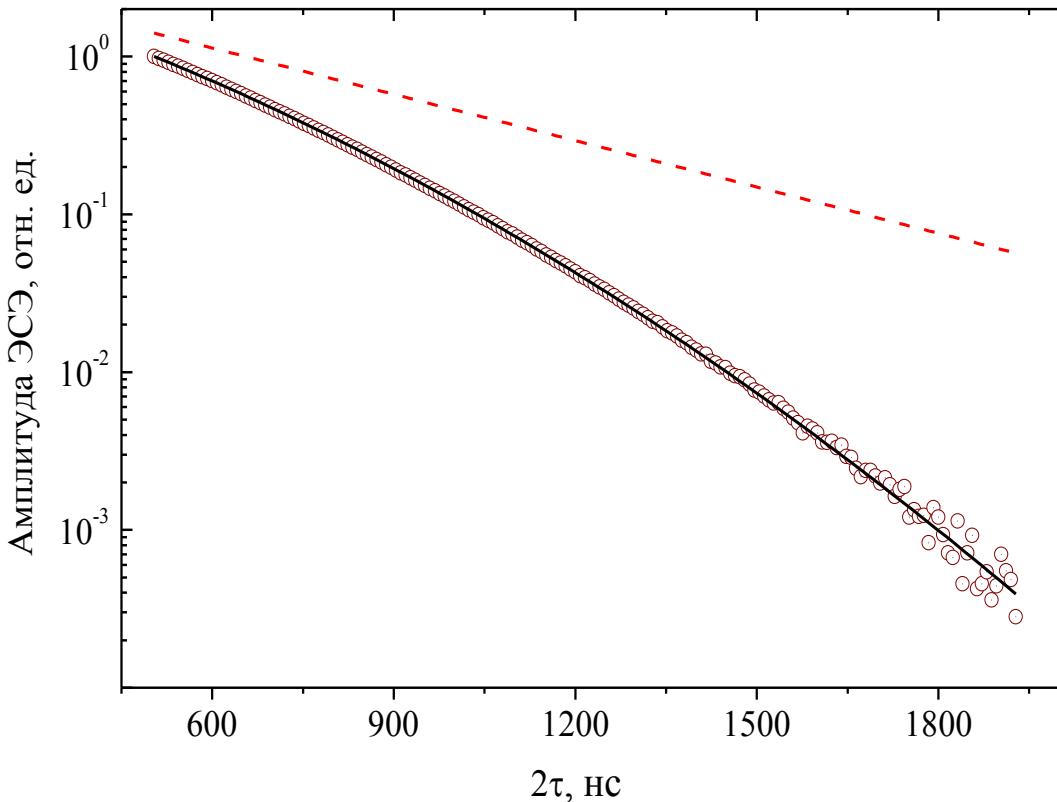


Рисунок 4.4. Зависимость спада амплитуды первичного ЭСЭ от интервала  $\tau$  между импульсами для асфальтенов в образце №1 (фракция  $A_{нач}$ ). Точками обозначены экспериментальные данные, сплошной линией аппроксимирующая кривая, пунктирной линией показан распад без учета спектральной диффузии.

Значения аппроксимирующих параметров согласно выражению (4.1) для образца №4 представлены в Таблице 4.2.

Таблица 4.2. Значения аппроксимирующих параметров для образца №4

Фракция	Ориентация	$m, \cdot 10^{-6} \text{ нс}^{-2}$	$T_{2\text{CP}}, \text{ нс}$
$A_{нач}$	P1 (параллельная)	$2,8 \pm 0,1$	$286 \pm 3$
	P2 (перпендикулярная)	$2,91 \pm 0,03$	
$A_1$ (65% петролейный эфир)	P1 (параллельная)	$3,2 \pm 0,1$	$254 \pm 6$
	P2 (перпендикулярная)	$3,6 \pm 0,1$	
$A_2$ (90% петролейный эфир)	P1 (параллельная)	$2,4 \pm 0,02$	$388 \pm 4$
	P2 (перпендикулярная)	$2,9 \pm 0,1$	

Различий в процессах восстановления продольной релаксации СР ( $T_1$ ) для различных областей спектра (Р1 и Р2) не наблюдалось. Вычисленные в модели одно-экспоненциального процесса восстановления намагниченности, времена  $T_1$  для всех двенадцати исследованных образцов представлены на рисунке 4.5.

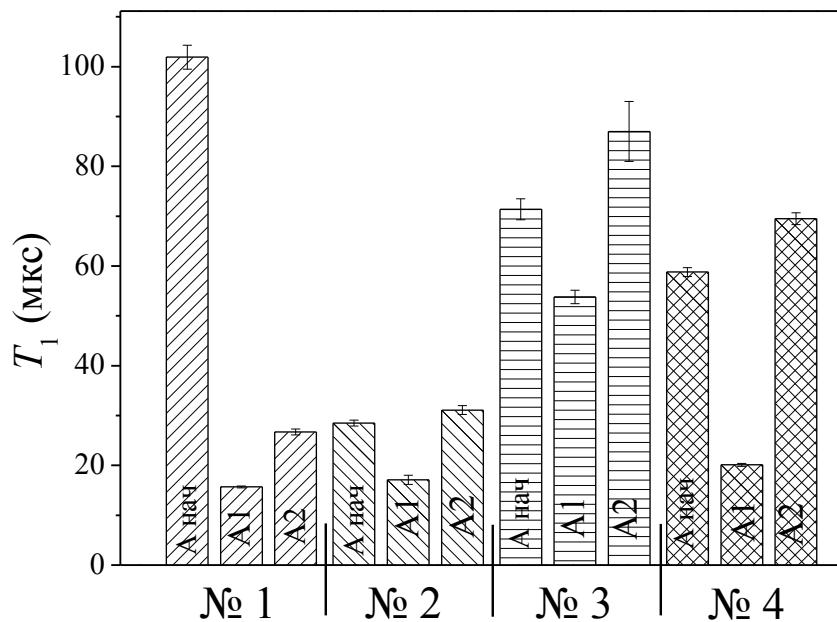


Рисунок 4.5. Время продольной релаксации  $T_1$  СР для исследованных образцов асфальтенов.

Измерение релаксационных характеристик ванадил-порфириновых комплексов в точке магнитного поля PV показывают, что во всех образцах наблюдается одно-экспоненциальный распад поперечной намагниченности с временем поперечной релаксации  $T_2$  изменяющимся от 100 до 200 нс. Время продольной релаксации ванадил-порфиринов  $T_1$ , составляющее примерно 1,1-1,5 мкс для всех исследованных образцов, свидетельствует о том, что комплексы имеют сходное строение, а процессы химической обработки нефтяного сырья (окисление при температуре +350  $^{\circ}$ С) существенно не изменяют локальное окружение ванадил-ионов и структуру их комплексов.

#### 4.1.3. Спектральная спиновая диффузия парамагнитных центров в асфальтенах

Спектральная спиновая диффузия, наблюдаемая в распаде поперечной намагниченности СР, может быть обусловлена наличием в непосредственной близости от него ванадил-порфиринового комплекса. Перевороты электронных спинов ванадил-иона в результате спин-решеточной релаксации, вызывают флюктуации локальных магнитных полей на СР, и как следствие, случайным образом изменяются резонансные частоты спинов СР. Это ускоряет процесс поперечной релаксации. За время наблюдения распада поперечной намагниченности СР (около 1 мкс) спины ванадил-иона успевают изменить свою ориентацию не более одного раза ( $T_1 \approx 1$  мкс), что приводит к медленной спектральной диффузии, описываемой выражением (4.1). Согласно [94] коэффициент спектральной диффузии  $m$  пропорционален отношению  $\Delta\omega/T_{1(\text{VO}^{2+})}$ , где  $T_{1(\text{VO}^{2+})}$  – время продольной релаксации ВПК,  $\Delta\omega$  – сдвиг резонансной частоты СР, вызванный диполь-дипольным взаимодействием с электронными спинами ванадил-ионов. Величина  $\Delta\omega$  пропорциональна концентрации спинов ванадил-порфиринов и, следовательно, пропорциональна скорости их поперечной релаксации  $T_{2(\text{VO}^{2+})}^{-1}$ . Различие в коэффициентах спектральной диффузии  $m$  (см. таблицу 4.2) для параллельной и перпендикулярной ориентаций СР вызвано анизотропией диполь-дипольного взаимодействия.

На рисунке 4.6 точками отмечены экспериментальные значения для всех двенадцати измеренных образцов асфальтенов. Коэффициент  $m$  взят для позиции Р1, соответствующей перпендикулярной ориентации СР. Зависимость произведения времени  $T_{1(\text{VO}^{2+})}$  на коэффициент  $m$  от скорости поперечной релаксации ванадил-порфиринов  $T_{2(\text{VO}^{2+})}^{-1}$  описывается (в пределах ошибки измерений) прямой

$$mT_{1(\text{VO}^{2+})} = -(0,14 \pm 0,002) + (3 \pm 0,2) \cdot T_{2(\text{VO}^{2+})}^{-1} \quad (4.2).$$

Подобное согласие с теорией [94] для всех измеренных образцов означает, что спектральная диффузия СР действительно вызвана ванадил-порфириновыми комплексами.

Существует также встречное влияние СР на поперечную релаксацию ВПК. В измеряемую скорость релаксации ванадил-ионов  $T_2^{-1}(\text{VO}^{2+})$  дают аддитивный вклад два процесса: диполь–дипольное взаимодействие спинов ванадил-ионов между собой и спектральная диффузия, наведенная магнитными моментами СР. Такой процесс линеен по времени  $\tau$  и, как следствие, его нельзя просто обнаружить в распаде поперечной намагниченности ванадил-порфиринов. Согласно модели и расчетам, предложенными в работах [94, A2], наличие линейной корреляции между  $T_2^{-1}(\text{CP})$  и  $T_2^{-1}(\text{VO}^{2+})$  для всех образцов в пределах ошибки измерений (см. рисунок 4.6) подтверждает влияние СР на поперечную релаксацию ванадил-порфиринов.

Поскольку спектральная диффузия наблюдается во всех исследованных образцах, вне зависимости от генезиса асфальтенов и от относительной концентрации парамагнитных центров, можно сделать вывод, что ванадил-порфириновые комплексы в асфальтенах связаны со СР, т.е. образуют единый комплекс за счет межмолекулярных взаимодействий и находятся на расстоянии нескольких нанометров друг от друга [A2].

Короткое время релаксации для ванадил-порфириновых комплексов затрудняет их использование для ОДПЯ с целью усиления сигнала ЯМР: для насыщения ЭПР переходов в этом случае необходимо использование источников РЧ частоты с большой мощностью [56, 64]. Однако это позволяет отличать их от долго релаксирующих парамагнитных центров СР, что может использоваться для селективного изучения динамики ванадил-порфириновых комплексов. Уменьшение времени релаксации за счет взаимовлияния наблюдаемых парамагнитных центров может дать дополнительную информацию о содержании ванадил-порфириновых и других парамагнитных комплексов во время проведения ядерно-магнитного каротажа.

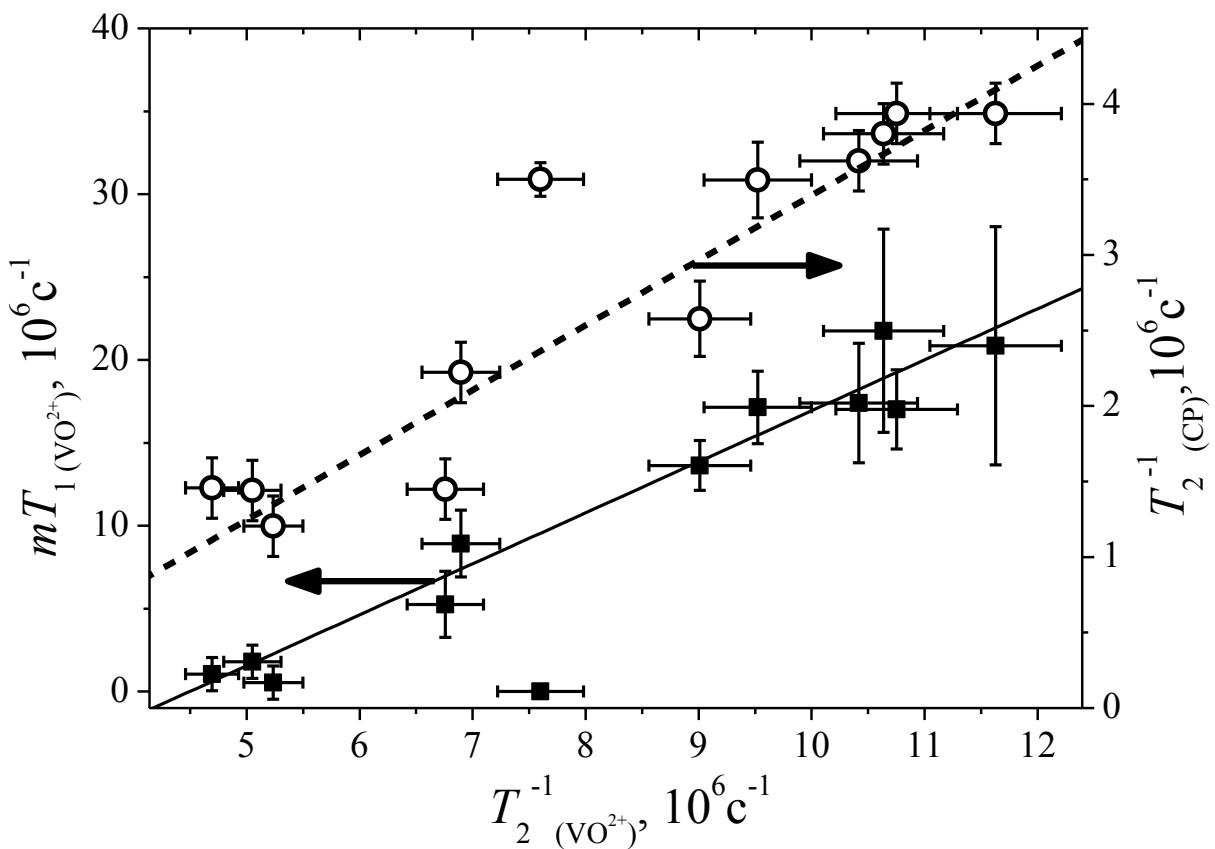


Рисунок 4.6. Зависимость произведения времени продольной релаксации ванадил-порфиринов на коэффициент спектральной диффузии от скорости поперечной релаксации ванадил-порфиринов (■, правая ось ординат) и зависимость скорости поперечной релаксации СР от скорости поперечной релаксации ванадил-порфиринов (○, левая ось ординат) для всех 12 исследованных образцов.

Из сравнения времени  $T_{1(\text{CP})}$  следует (см. рисунок 4.5), что для всех образцов фракция  $A_2$  имеет более продолжительное по сравнению с фракцией  $A_1$  время продольной релаксации. С учетом того, что размеры молекул входящих в состав асфальтенов в обеих фракциях имеют сравнимые размеры, данный факт естественно объяснить различием локального окружения парамагнитных центров. Различия времени продольной релаксации для разных сортов нефти должны учитываться при исследованиях методами ЯМК. Дополнительные измерения зависимостей релаксационных кривых от температуры и эксперименты по двойному

электрон-ядерному резонансу (ДЭЯР) [99] могут помочь расшифровать структуру окружения СР.

В последнее десятилетие достигнут определенный прогресс в понимании структуры асфальтенов [100, 101]. В рамках общепринятой на данный момент модели Йена-Маллинса [17] в исследованных образцах должна существовать агрегация частиц асфальтенов. С одной стороны, агрегация парамагнитных комплексов должна уменьшать время релаксации и ослаблять связь данной парамагнитной подсистемы с ядерной, что, в конечном счете, ведет к уменьшению усиления сигнала ЯМР в ОДПЯ экспериментах. С другой стороны, быстрый обмен между парамагнитными комплексами может повышать эффективный фактор насыщения ЭПР переходов [56, 64], что может в итоге увеличить ЯМР сигнал. Полученные в данных исследованиях результаты не позволили получить какой-либо информации об агрегации частиц асфальтенов, но дополнили сведения об их структуре – расстояние между парамагнитными центрами в составе асфальтенов составляет порядка 1 нм. В связи с этим перспективными выглядят эксперименты с использованием методик двойного электрон-электронного резонанса (ДЭЭР), чувствительных к межэлектронному расстоянию и взаимодействию между парамагнитными центрами [63, 102, 103].

## 4.2. Возможности высокочастотного ЭПР при изучении нефти

### 4.2.1. Материалы и методы

Было изучено четыре образца сырой нефти. Перечень образцов приведен в таблице 4.3. Образцы №1 и №2 представляют одно месторождение и скважину, но извлечены с разной глубины. Образец №4 был исследован специально, чтобы подтвердить гипотезу о возможном

просачивании нефти из Верейского горизонта в расположенный под ним верхний ярус Башкирского горизонта.

Таблица 4.3. Перечень исследованных образцов нефти

Образец №	Месторождение	Скважина №	Горизонт
1	Аканское	2023	Башкирский (нижний ярус)
2	Аканское	2023	Башкирский (верхний ярус)
3	Ямашинское	7220	Турнейский
4	Аканское	27	Вернейский

Спектры ЭПР для всех представленных образцов в стационарном и импульсном режиме были записаны на спектрометре Elexsys-680 фирмы Bruker при комнатной температуре на частоте 94 ГГц. Спектры ЭПР в стационарном режиме (cw) детектировались по стандартной методике с модуляцией магнитного поля [67].

#### 4.2.2. Спектры ЭПР образцов нефти

На рисунке 4.7 представлен спектр ЭПР для образца нефти №3, записанный в стационарном режиме. Как и в рассмотренной ранее работе по исследованию порошков асфальтенов спектр состоит из одиночной линии органического СР и сверхтонкой структуры ванадил-порфириновых комплексов  $\text{VO}^{2+}$  ( $^{51}\text{V}^{4+}$ ,  $3d^1$ ,  $S = 1/2$ ,  $I = 7/2$ ,  $g_{II} = 1,964 \pm 0,003$ ;  $g_{\perp} = 1,984 \pm 0,003$ ), что согласуется с работами [104, 105, А3]. Спектры ЭПР для других рассмотренных образцов нефти имеют аналогичный характер.

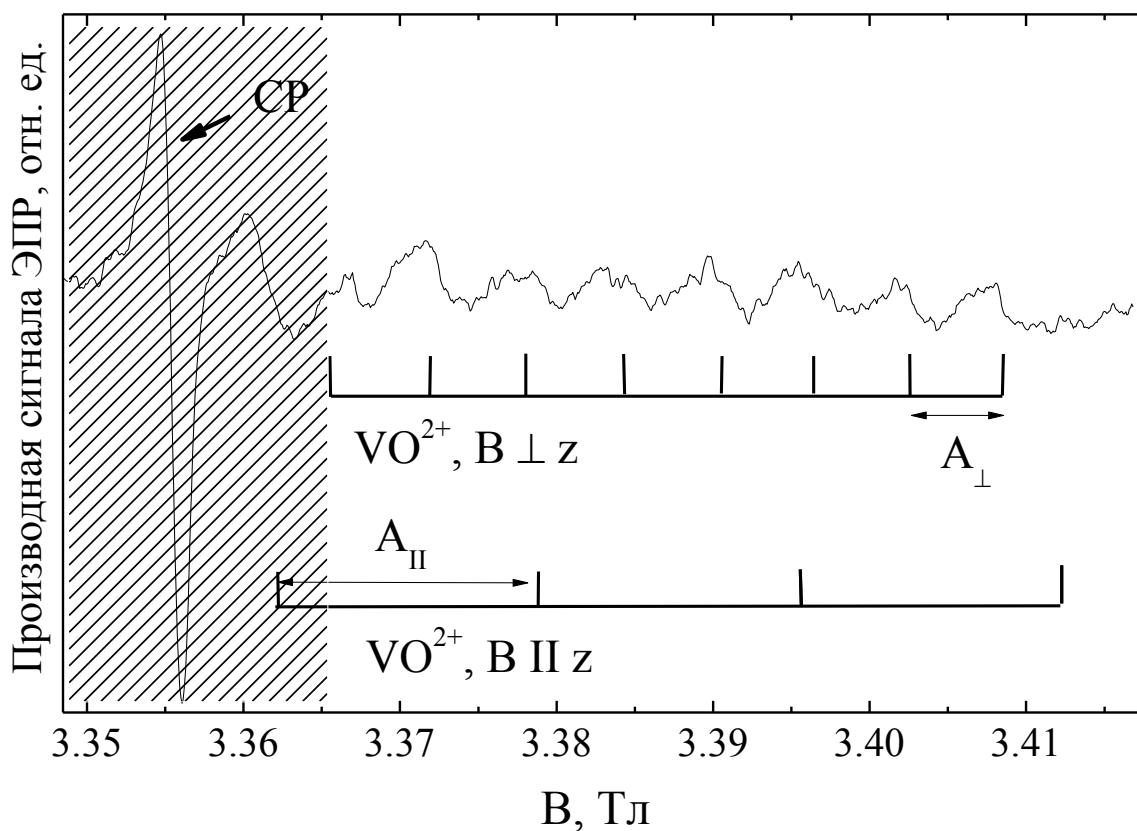


Рисунок 4.7. Спектр ЭПР образца нефти №3 в стационарном режиме. На спектре показаны 8 линий сверхтонкой структуры ванадила в перпендикулярной ориентации; из 8 линий сверхтонкой структуры в параллельной ориентации представлены 4.

На рисунке 4.8 представлены части спектров ЭПР (линия СР и слабополевая линия сверхтонкой структуры ванадил-иона) всех четырех образцов нефти, соответствующие заштрихованной области на рисунке 4.7. Высокое разрешение спектров в W-диапазоне позволяет выявить различия и провести детальное сравнение спектров: для этого введем параметр  $K$ , характеризующий отношение интегральной интенсивности слабополевой линии ванадил-порфиринов к интегральной интенсивности линии СР. Для моделирования спектров был использован программный пакет EasySpin [96]. В таблице 4.4 приведены параметры  $K$ , рассчитанные для каждого исследованного образца нефти.

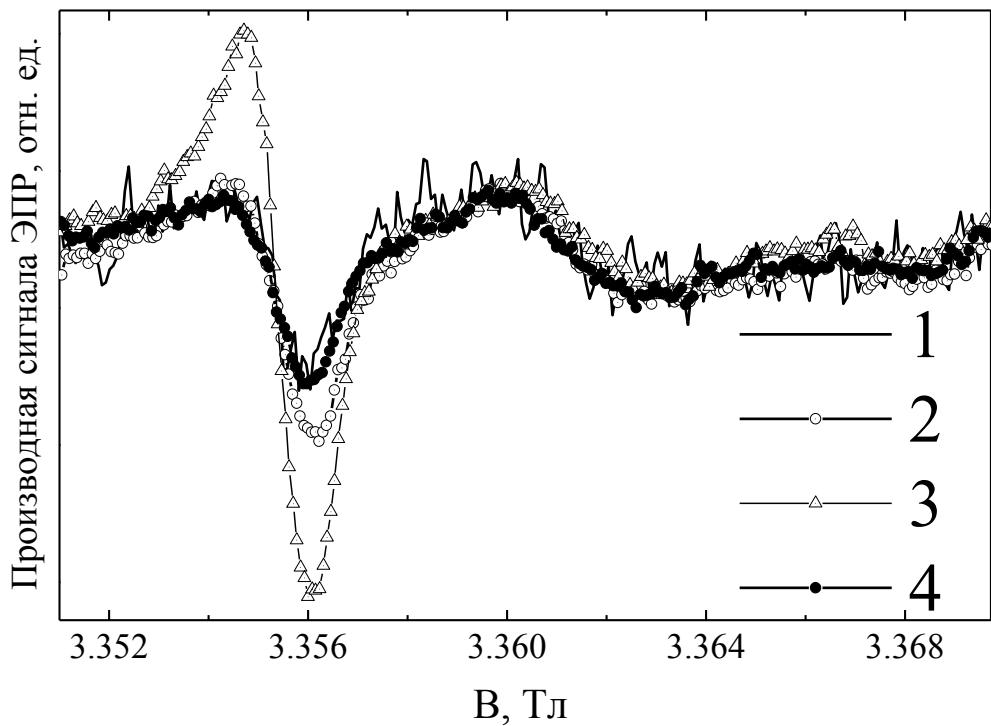


Рисунок 4.8. Части спектров ЭПР всех исследованных образцов нефти в стационарном режиме, содержащие линию СР и слабополевую компоненту сверхтонкой структуры ванадил-порфириновых комплексов.

Таблица 4.4. Рассчитанные для образцов нефти параметры  $K$ . В скобках указана ошибка в последней значащей цифре

Образец №	1	2	3	4
Значение параметра $K$ , %	0,39(2)	0,16(3)	0,08(6)	0,20(2)

Образцы №1 и №2, извлеченные с разной глубины одной скважины имеют различные параметры  $K$ . Данные различия могут быть объяснены разрушением ванадил-порфиринов в окислительных процессах по мере приближения к земной поверхности [106]. Кроме того, как видно из интенсивности сигналов, концентрация парамагнитных центров в образце №2 значительно превосходит концентрацию в образце №1. Предположительное просачивание нефти Верейского горизонта в верхний ярус Башкирского горизонта может быть подтверждено совпадением формы линий и параметра  $K$  для образцов №2 и №4.

Результаты проведенных для образцов нефти измерений в импульсном режиме представлены на примере образца №2 на рисунке 4.9. В эходетектированных спектрах ЭПР присутствует широкая неоднородная линия СР, сигналы от ванадил-порфириновых комплексов не наблюдаются вследствие короткого времени релаксации ванадил-порфиринов [A3]. Для образца №1 сигнал спинового эха не был получен предположительно из-за низкой концентрации парамагнитных спинов.

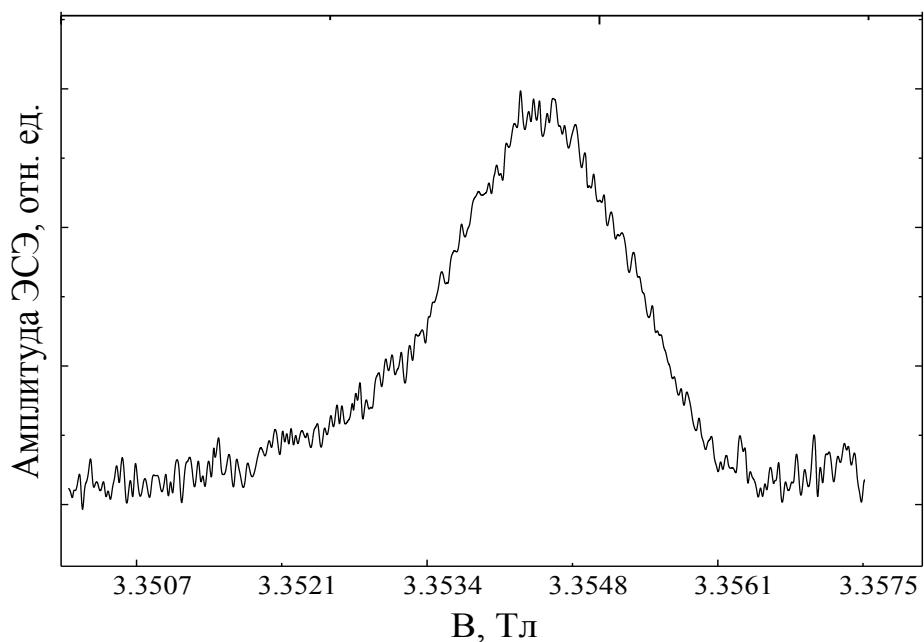


Рисунок 4.9. Эхо детектированный спектр ЭПР для образца нефти №2 ( $g_{\parallel} = 2,028 \pm 0,003$ ,  $g_{\perp} = 2,040 \pm 0,003$ ).

Время поперечной релаксации СР было изучено по измерению спада амплитуды ЭСЭ при увеличении интервала  $\tau$  между импульсами [94, 95]. Значения измеренного времени поперечной релаксации для каждого из образцов нефти представлены в таблице 4.5.

Таблица 4.5. Время поперечной релаксации для образцов нефти

Образец №	1	2	3	4
$T_2$ , нс	-	$185 \pm 3$	$154 \pm 2$	$197 \pm 5$

Возможность детектирования сигнала ЭСЭ СР в образцах сырой нефти, неоднородное уширение данного сигнала и совпадение формы спектров с результатами работы [A2] свидетельствует о том, что СР расположен внутри большого молекулярного кластера асфальтенов. В противном случае время поперечной релаксации СР было бы существенно короче (и недоступным для измерения на нашем оборудовании при комнатных температурах) вследствие усреднения, вызванного большой подвижностью парамагнитных центров в жидком образце. Небольшое отличие в значениях времени  $T_2$  (см. таблицу 4.5) обусловлено различной вязкостью образцов.

В заключение сформулируем основные результаты этой главы.

1. Переход из X-диапазона в W-диапазон позволил разделить вклады в спектры ЭПР асфальтенов и нефти от СР и ванадил-порфириновых комплексов. Импульсными методами удалось установить наличие во всех исследованных образцах асфальтенов СР как минимум двух типов, а также обнаружить процессы спектральной диффузии в распаде поперечной намагниченности СР.

2. Достаточно продолжительное время релаксации СР при комнатной температуре должно позволить использовать эффект ОДПЯ при низкой мощности ЭПР излучения для обеспечения насыщения ЭПР переходов не только в слабых магнитных полях для нужд ЯМК, но и в экспериментах ЯМР высокого разрешения.

3. Наблюдение сигнала спинового эха при комнатной температуре в слабых и сильных магнитных полях открывает широкие возможности применения импульсных техник двойного электрон-электронного и электрон-ядерного резонансов (ДЭЭР, ДЭЯР, импульсный ОДПЯ и др.) для их практического применения и дальнейшего исследования природы углеводородных парамагнитных комплексов.

4. Использованное для спектров ЭПР нефти отношение интегральных интенсивностей линии ванадил-порфиринов к линии СР (параметр  $K$ ), а также время поперечной релаксации СР может являться дополнительным параметром качества нефти и быть полезным для классификации различных месторождений.

Основные результаты данной главы опубликованы в работах [A2, A3].

## ГЛАВА 5

**СВЯЗЬ СПЕКТРОВ ЭПР И ВРАЩАТЕЛЬНОЙ ПОДВИЖНОСТИ  
ВАНАДИЛ-ПОРФИРИНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ ВЫСОКОВЯЗКОЙ НЕФТИ  
ПРИ ТЕПЛОВОМ ВОЗДЕЙСТВИИ**

Известно, что спектры ЭПР чувствительны к вращательной подвижности парамагнитных молекул, что в большинстве случаев позволяет получить информацию о динамических свойствах локального окружения [56, 88]. Вращательная диффузия представляет собой случайный процесс и характеризуется временем корреляции  $\tau_c$ . Такой тип движения молекулы приводит к появлению флюктуирующих локальных магнитных полей, действующих на элементарные магнитные моменты и индуцирующих переходы с определенными частотами, что вызывает изменения в спектре ЭПР. Изучение температурных зависимостей параметров спектров ЭПР может дать уникальную информацию о динамике комплексных систем в твердой и жидкой фазах, наличии различного рода фазовых переходов и.т.д. [56, 88, 107 - 109].

### 5.1. Материалы и методы

Были исследованы образцы высоковязкой нефти Мордово-Кармальского и Ашальчинского месторождений Республики Татарстан. Результаты группового анализа, проведенного по методике, описанной в [110, 111], приведены в таблице 5.1. Спектры ЭПР в образцах, помещенных в кварцевые капилляры, регистрировались с помощью спектрометра ESP-300 (Bruker) на частоте СВЧ 9,5 ГГц (Х-диапазон) в стационарном режиме. Для изменения температуры использовался высокотемпературный резонатор

ER 4114НТ, позволяющий осуществлять регистрацию спектров ЭПР в диапазоне температур от 300 до 750 К.

Таблица 5.1. Групповой состав и плотность образцов нефти по данным института геологии и нефтегазовых технологий КПФУ

Месторождение	Плотность при 20°C, кг/м <sup>3</sup>	Групповой состав, %		
		Масла и петролейно-эфирные смолы	Смолы	Асфальтены
Мордово-Кармальское	948,0	71,65	25,42	2,93
Ашальчинское	968,2	65,27	30,97	3,75

Симуляция спектров ЭПР осуществлялась с использованием программного модуля EasySpin [96] в предположении изотропной вращательной диффузии парамагнитного ванадил-порфиринового комплекса. Алгоритм вычислений базируется на экспериментальных результатах для комплекса (ацетилацетоно)оксованадия (IV) и предложен в первоначальном варианте в работе [112]. Для компонент g-тензора и тензора A сверхтонкой структуры были зафиксированы значения, определенные для спектров, записанных при комнатной температуре. Описание динамики комплекса проводилось с помощью изотропного тензора диффузии с главными значениями, равными  $D$ . Согласно диффузионной модели Дебая, соответствующее время корреляции вращательного движения  $\tau_c$  можно вычислить как функцию молекулярных размеров, температуры и вязкости среды, если молекулы аппроксимировать сферами радиуса  $R$  [113]

$$\tau_c = \frac{1}{6D}, \quad (5.1)$$

$$D = \frac{kT}{8\pi\eta R^3}, \quad (5.2)$$

где  $\eta$  – динамическая вязкость раствора;

$k$  – постоянная Больцмана;

$T$  – температура образца.

Для аппроксимации экспериментальных спектров использовался метод наименьших квадратов.

## 5.2. Определение времени вращательной корреляции парамагнитного комплекса $\text{VO}^{2+}$

Для выбора параметра, чувствительного к режиму движения ванадил-порфиринового комплекса, было проведено моделирование однокомпонентных спектров ЭПР в X-диапазоне для различных значений времени корреляции вращательного движения  $\tau_c$ . Диапазон изменения  $\tau_c$  был выбран так, чтобы максимальное значение ( $\tau_c = 100$  нс) соответствовало пределу «неподвижного» или «стационарного» парамагнитного центра (порошковый спектр), а минимальное ( $\tau_c = 0,1$  нс) лежало в режиме быстрого вращательного движения, для которого характерно динамическое усреднение анизотропии  $g$ - и А-тензоров. Важно подчеркнуть, что такая классификация режимов движения условна и определяет не абсолютную скорость переориентации молекулы, а ее влияние на соответствующий спектр ЭПР. Это связано с тем, что эффект динамического усреднения зависит от характеристической величины анизотропии спектра и, следовательно, в общем случае будет различаться в зависимости от рабочей частоты ЭПР спектрометра [88, 112].

Теоретические основы, на которых базируется симуляция спектров ЭПР, в общем случае различны для разных режимов вращательного движения [114]:

- при отсутствии динамического усреднения наблюдается порошковый спектр ЭПР с шириной линий, определяющейся неоднородным механизмом уширения и слабо зависящей от величины  $\tau_c$ ;
- с ускорением вращательной диффузии начинает проявляться модуляция анизотропии  $g$ -фактора и тензора сверхтонкого взаимодействия вращательным движением, вследствие чего форма линий изменяется с

уменьшением величины  $\tau_c$ , и ее описание требует достаточно строгого теоретического подхода (основанного на теории матрицы плотности);

- при более быстрой вращательной диффузии, когда имеет место эффективное усреднение анизотропии  $g$ -фактора, Лоренцевы вклады в ширины линий могут быть описаны в рамках теории Вильсона-Кивельсона;
- в предельном случае анизотропные магнитные взаимодействия полностью усредняются, из-за чего происходит сужение спектральных линий, их ширина перестает зависеть от времени корреляции и спектр ЭПР описывается изотропной сверхтонкой структурой.

Анализ результатов симуляции позволил установить, что для определения времени вращательной корреляции может быть использовано расстояние (значение разности магнитных полей) между максимумами компонент спектра, соответствующих проекциям ядерного спина  $m_I = 1/2$  и  $m_I = 3/2$  (см. рисунок 5.1(А)), которое мы будем обозначать, как  $\Delta B_{1/2,3/2}$ .

Как показано на рисунке 5.1(Б), величина  $\Delta B_{1/2,3/2}$ , определенная для симулированных спектров, изменяется скачком в зависимости от  $\tau_c$ . На основании полученных результатов диапазон значений  $\tau_c$  можно условно разделить на три участка, в пределах которых  $\Delta B_{1/2,3/2}$  изменяется слабо: «стационарный» режим с частотой вращения ВПК  $\nu_c$  много меньшей, чем константа сверхтонкого взаимодействия  $A_{cm\pi}$ , выраженная в МГц  $\nu_c \ll A_{cm\pi}$ ; режим медленного вращения с  $\nu_c \approx A_{cm\pi}$  и режим быстрого вращения, характеризующийся соотношением  $\nu_c \gg A_{cm\pi}$ . Такой характер зависимости позволяет рассматривать  $\Delta B_{1/2,3/2}$  в качестве перспективного полуколичественного параметра для определения времени вращательной корреляции ванадил-порфириновых комплексов, чувствительного к переходу между режимами движения данного парамагнитного комплекса.

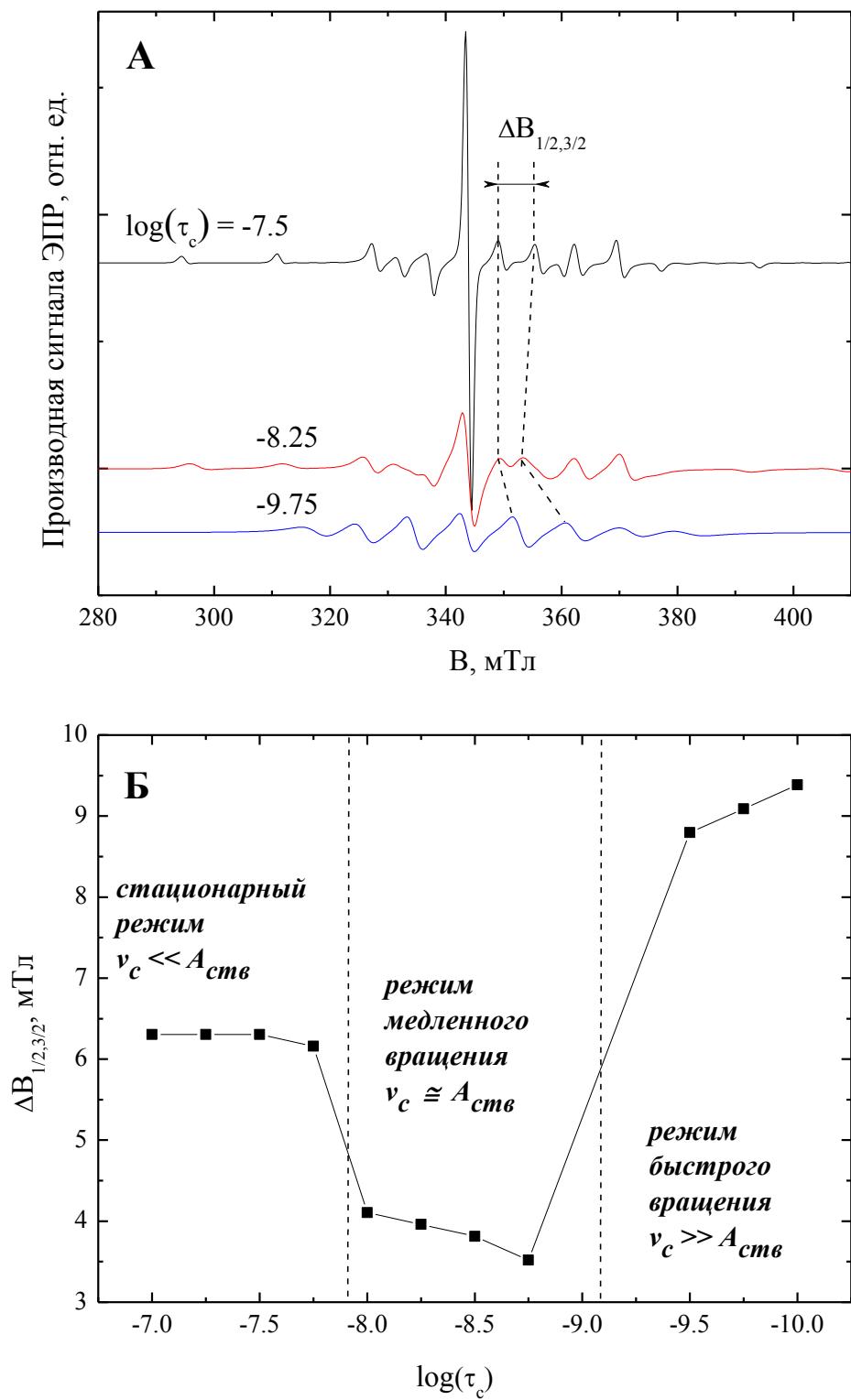


Рисунок 5.1. Смоделированные спектры ЭПР ванадил-порфиринового комплекса для разных значений времени корреляции  $\tau_c$  (А) и зависимость параметра  $\Delta B_{1/2,3/2}$  от логарифма  $\tau_c$  (Б). Условное разделение диапазона значений  $\tau_c$  на три режима вращательного движения на рисунке (Б) произведено на основании анализа изменения величины  $\Delta B_{1/2,3/2}$ .

При  $\tau_c < 5 \cdot 10^{-3}$  нс смоделированные спектры ЭПР не изменяются, то есть становятся нечувствительными к дальнейшему уменьшению  $\tau_c$  (т.н. изотропный предел), что определяет нижнюю границу диапазона, в котором возможно экспериментальное определение времени вращательной корреляции комплекса по спектрам стационарного ЭПР в X-диапазоне.

### 5.3. Температурная зависимость спектров ЭПР ванадил-порфириновых комплексов

Для исследования процесса снижения вязкости тяжелой нефти при нагревании были получены температурные зависимости спектров ЭПР образцов нефти двух месторождений Республики Татарстан: Мордово-Кармальского и Ашальчинского (см. таблицу 5.1). Характерные спектры ЭПР образца нефти Мордово-Кармальского месторождения приведены на рисунке 5.2.

Было обнаружено, что с ростом температуры увеличивается ориентационная подвижность ванадил-порфириновых комплексов. С помощью аппроксимации экспериментальных спектров ЭПР удалось установить, что при комнатной температуре соответствующее значение времени вращательной корреляции  $\tau_c$  превышает 100 нс (что соответствует «стационарному» режиму), а при 700 К значение  $\tau$  близко к 0,1 нс (быстрое вращение).

Возможность экспериментального определения времени вращательной корреляции комплекса в таком широком диапазоне является важным преимуществом метода ЭПР по сравнению с подходом, основанным на флуоресцентных методах корреляционной спектроскопии и разрешенной во времени деполяризации флуоресценции (TRFD) [20, 115]. Последние чувствительны к высоким скоростям вращательного движения (коротким временем  $\tau_c$ ) и позволяют исследовать только разбавленные растворы. С их помощью для асфальтенов различного происхождения, растворенных в

толуоле, были получены времена корреляции порядка десятых долей наносекунды [20], что соответствует режиму быстрого вращения парамагнитного комплекса  $\text{VO}^{2+}$ , определенному в настоящей работе в нативных образцах сырой нефти при высоких температурах. Метод ЭПР позволяет изучать подвижность асфальтенов в нефти без их предварительного растворения и какой-либо другой подготовки пробы нефти.

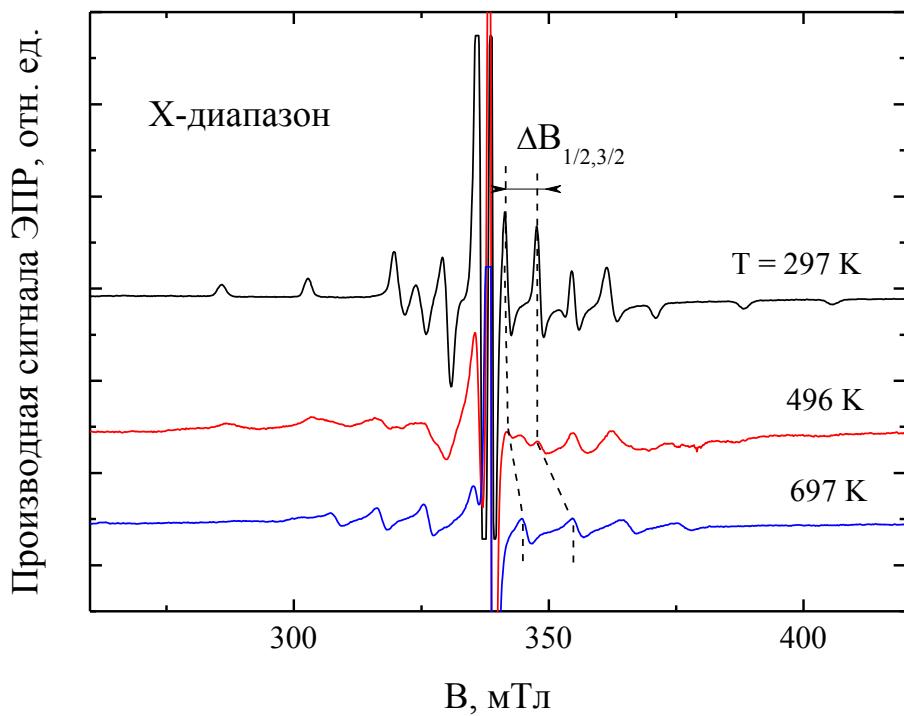


Рисунок 5.2. Изменение спектров ЭПР образца нефти Мордово-Кармальского месторождения с температурой.

Для обоих образцов вблизи 500 К в спектрах ЭПР наблюдаются вклады как минимум двух компонент с различающимися  $\tau_c$ . Для нефти Мордово-Кармальского месторождения фазовый переход от анизотропного к изотропному спектру наблюдается в диапазоне температур от 470 до 510 К, область где спектры максимально чувствительны к температуре и времени вращательной корреляции (область существования двух фаз) составляет 40 К (см. рисунок 5.3(А)). Для нефти Ашальчинского месторождения (см. рисунок 5.3(Б)) фазовый переход детектируется в диапазоне температур

от 480 до 540 К, область сосуществования двух фаз 60 К. Эти данные хорошо согласуются с различием макроскопических параметров для изученных образцов (см. таблицу 5.1): концентрация асфальтенов и смол в нефти Ашальчинского месторождения выше, в то время как количество легких фракций меньше.

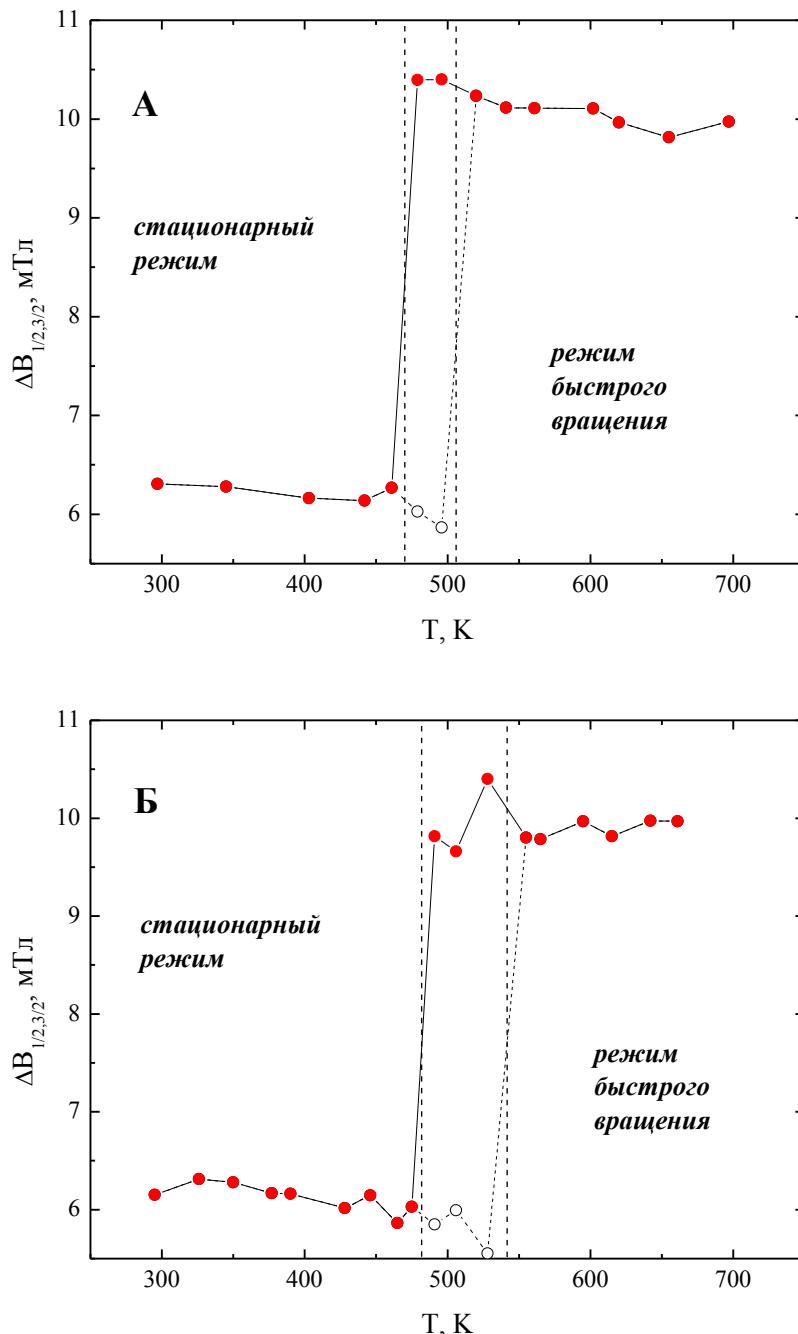


Рисунок 5.3. Зависимость параметра  $\Delta B_{1/2,3/2}$  от температуры образцов тяжелой нефти Мордово-Кармальского (А) и Ашальчинского (Б) месторождений Республики Татарстан. Пунктиром обозначены переходные

области сосуществования спектральных компонент, соответствующих парамагнитным центрам  $\text{VO}^{2+}$  с различными временами корреляции вращательного движения.

Поскольку в температурной зависимости параметра  $\Delta B_{1/2,3/2}$  не наблюдаются значения, соответствующие медленному режиму вращения, можно предполагать, что время корреляции  $\tau_c$  при прохождении фазового перехода изменяется скачком (не менее чем на один порядок, как следует из рисунка 5.3(Б)). Этот эффект наблюдается для обоих исследованных образцов высоковязкой нефти и, следовательно, может быть обусловлен неким унитарным механизмом. Вероятнее всего, отмеченные изменения связаны с разрушением надмолекулярных асфальтеновых структур в нефти с температурой [A4].

Анализ экспериментальных спектров ЭПР в диапазоне температур, для которого заметны изменения формы спектра, может быть использован для получения информации о характерных размерах молекул асфальтенов и их агрегатов [116].

#### 5.4. Границы определения времени вращательной корреляции ванадил-порфириновых комплексов по данным ЭПР X- и W-диапазона

В ходе данной диссертационной работы была также предпринята попытка оценить максимальный диапазон, в котором возможно экспериментальное определение времени вращательной корреляции,  $\tau_c$ , ванадил-порфириновых комплексов в нефти по спектрам стационарного ЭПР на различных частотах. Если изотропный предел в X-диапазоне достигается при  $\tau_c < 0,01$  нс, то для частот около 94 ГГц следует ожидать зависимость формы спектров от времени вращательной корреляции при тех же параметрах анизотропии  $g$ - и  $A$ -тензоров вплоть до значений  $\tau_c = 0,001$  нс, вследствие увеличения частоты спектрометра.

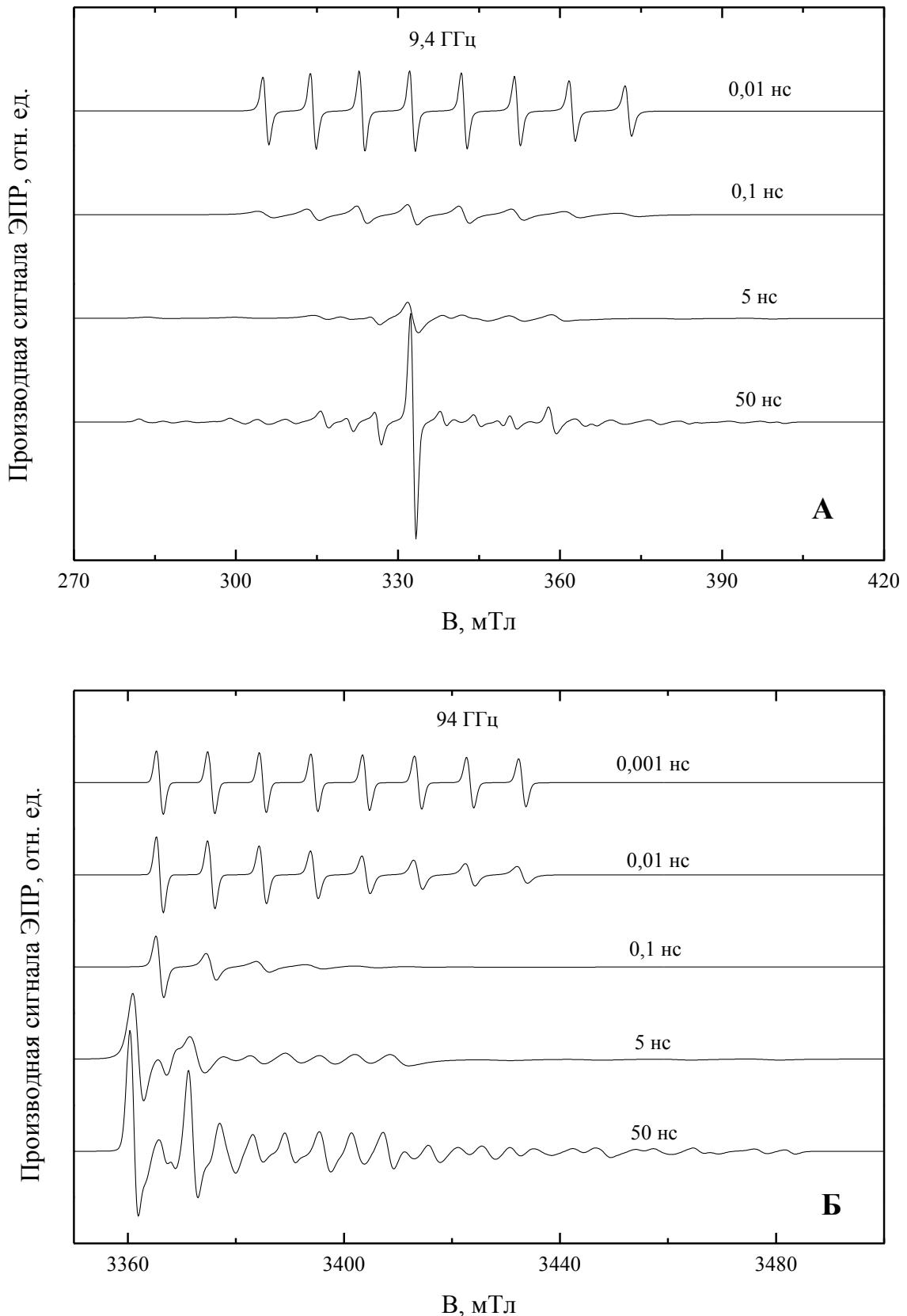


Рисунок 5.4. Смоделированные спектры ЭПР ванадил-порфириновых комплексов в нефти для различных времен вращательной корреляции в (А) X-диапазоне и (Б) W-диапазоне.

Данное предположение было подтверждено расчетами и моделированием спектров ванадил-порфириновых комплексов в нефти в условиях быстрого вращения с помощью программного пакета Easyspin. Результаты моделирования спектров для различных времен вращательной корреляции для X- и W-диапазона представлены на рисунке 5.4. В расчетах были использованы следующие параметры  $g$ - и  $A$ -тензоров ванадил-порфириновых комплексов:  $g_{II} = 1,9636$ ;  $g_{\perp} = 1,9849$ ;  $A_{II} = 16,8$  мТл;  $A_{\perp} = 5,7$  мТл; ширина индивидуальной линии – 1,5 мТл.

Масштаб графиков по вертикальной оси намеренно не соблюден для удобства сравнения формы спектров с различными  $\tau_c$ .

Из рисунка 5.4(Б) видно, что высокочастотный ЭПР применим в качестве метода измерения времени вращательной корреляции ванадил-порфириновых комплексов в нефти в диапазоне от  $10^{-3}$  до 100 нс. Таким образом, диапазон измерений  $\tau_c$ , может быть значительно увеличен, что в свою очередь поможет при исследованиях высоковязкой нефти при высоких температурах, структуры и механизмов агрегации асфальтенов.

Эксперименты по исследованию подвижности ванадил-порфириновых комплексов в W-диапазоне в диапазоне температур от 300 до 750 К являются предметом дальнейших исследований и на данный момент осложнены отсутствием среди используемого экспериментального оборудования высокотемпературного резонатора для W-диапазона.

В заключение сформулируем основные результаты этой главы.

1. Впервые показано, что из спектров ЭПР в X-диапазоне можно определять время корреляции вращательного движения ванадил-порфириновых комплексов в нефти в пределах не менее (0,01 – 100) нс без предварительной подготовки пробы. Проведенные расчеты для W-диапазона позволяют расширить диапазон  $\tau_c$  до значений 0,001 - 100 нс. Предложен эмпирический параметр для определения времени корреляции вращательного движения ванадил-порфириновых комплексов по спектрам ЭПР.

2. Анализ температурной зависимости времени корреляции вращательного движения ванадил-порфириновых комплексов указывает на его скачкообразное изменение вблизи фазового перехода.

3. На примере исследования двух образцов высоковязких нефтей из разных месторождений показано, что время вращательной корреляции чувствительно к внешним воздействиям (например, изменениям температуры), что в перспективе может использоваться для качественной и количественной оценки воздействия на углеводородные пласти или исходное сырье с целью получения продукта с заранее заданными свойствами (плотность, вязкость).

Основные результаты данной главы опубликованы в работе [A4].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе были исследованы сложные типы углеводородных систем, в том числе асфальтены в сырой нефти и влажный газ, методами высокочастотного ЭПР. Результаты могут быть кратко сформулированы следующим образом.

1. Разработан способ определения расхода влажного газа с применением спиновых зондов в качестве веществ-индикаторов. Экспериментально подтверждена работоспособность методики одновременного определения процентного содержания воды и газового конденсата в мультифазном потоке влажного газа, что может найти применение при промышленных измерениях расхода и влажности газа. Определены границы области линейной зависимости интегральной интенсивности спектра ЭПР от концентрации вещества-индикатора.

2. Проведены исследования порошков асфальтенов и нефти в X- и W-диапазоне. Импульсными методами установлено наличие во всех исследованных образцах СР как минимум двух типов, а также обнаружены процессы спектральной диффузии в распаде поперечной намагниченности СР. Измерены времена релаксации СР и ванадил-порфириновых комплексов. Проведены исследования сырой нефти в W-диапазоне, показано, что спектроскопический параметр, равный отношению интегральных интенсивностей линии ванадил-порфиринов к линии СР, может использоваться для классификации нефтей.

3. Впервые по спектрам ЭПР определено время корреляции вращательного движения ванадил-порфириновых комплексов в образцах высоковязкой нефти в пределах не менее 0,001 – 100 нс без предварительной подготовки пробы. Предложен эмпирический спектроскопический параметр для определения времени корреляции вращательного движения ванадил-

порфириновых комплексов. На примере исследования двух образцов высоковязкой нефти Ашальчинского и Мордово-Кармальского месторождений показано, что время корреляции вращательного движения чувствительно к изменениям температуры, что в перспективе может быть использовано для определения оптимальных условий подогрева различных типов высоковязкой нефти при ее добыче тепловыми методами, в исследованиях структуры и механизмов агрегации асфальтенов.

### Благодарности

Автор выражает глубокую признательность своему научному руководителю доценту кафедры квантовой электроники и радиоспектроскопии Сергею Борисовичу Орлинскому за научное руководство и всестороннюю поддержку при проведении исследований. Автор благодарит доцента кафедры квантовой электроники и радиоспектроскопии Георгия Владимировича Мамина за помощь в проведении экспериментов и ценные советы при освоении различных методик ЭПР. Автор признателен Марату Ревгеровичу Гафурову за конструктивное обсуждение полученных результатов и внимательное прочтение диссертации. Автор также благодарит профессора Силкина Николая Ивановича, Михаила Семеновича Немирова и Татьяну Георгиевну Силкину за всестороннюю поддержку, многие ценные замечания и переданный опыт. Автор благодарит коллектив сотрудников кафедры квантовой электроники и радиоспектроскопии, в особенности М.В Еремина, А.В. Дуглава, М.С. Тагирова, а также Ю.С. Кутьина, Б.В. Явкина, Д.Г. Зверева, А.А. Родионова, Т.Б. Биктагирова и Р.В. Юсупова за полезные советы, дружескую атмосферу и поддержку в работе.

## ПУБЛИКАЦИИ АВТОРА ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

### Патент на изобретение:

A1. Володин, М.А. Способ определения расхода влажного газа / М.А. Володин, Э.У. Джэмисон, С.Б. Орлинский, Г.В. Мамин // Патент РФ на изобретение №2012149151/28(078912).

### Статьи в рецензируемых научных журналах:

A2. Исследование асфальтенов тяжелых нефтей и природных битумов методами электронного парамагнитного резонанса / М.А. Володин, М.Р. Гафуров, Г.В. Мамин, С.Б. Орлинский, В.М. Мурзакаев, Т.Н. Юсупова // Нефтяное хозяйство. – 2013. – Т. 6. – С. 44-47.

A3. High-frequency EPR study of crude oils / M.A. Volodin, G.V. Mamin, V.V. Izotov, S.B. Orlinskii // Journal of Physics: Conference Series. – 2013. – V. 478. – 012003.

A4. EPR study of rotational mobility of vanadyl-porphyrin complexes in crude oil asphaltenes: probing the effect of thermal treatment of heavy oils // M.A. Volodin, T.B. Biktagirov, M.R. Gafurov, G.V. Mamin, A.A. Rodionov, A.V. Vakhin, D.R. Isakov, S.B. Orlinskii // Energy Fuels. – 2014. – V. 28. – P. 6683-6687.

### Тезисы докладов и труды научных конференций:

A5. Study of the exchange interaction in relation to the concentration of spin labels in different solutions / M.A. Volodin, S.B. Orlinskii, G.V. Mamin // Proceedings of the XV International Youth Scientific School «Actual problems of magnetic resonance and its applications» Kazan, Russia – 2012. – P. 202-203.

A6. High-frequency EPR study of crude oils / M.A. Volodin, G.V. Mamin, V.V. Izotov, S.B. Orlinskii // Proceedings of the XVI International Youth

Scientific School «Actual problems of magnetic resonance and its applications»  
Kazan, Russia – 2013. – P. 77-79.

А7. ВЧ импульсный ЭПР в углеводородах / М.А. Володин, Г.В. Мамин,  
М.Р. Гафуров, С.Б. Орлинский // Итоговая конференция «Образование и  
наука» Казанского Федерального Университета за 2013 г. Казань, Россия –  
2014.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гарифьянов, Н.С. Парамагнитный резонанс в антраците и других содержащих углерод веществах / Н.С. Гарифьянов и Б.М. Козырев // ЖЭТФ. – 1956. – Т. 30 – № 2. – С. 272–276.
2. Ильясов, А.В. Электронный парамагнитный резонанс в некоторых сортах природной нефти и ее тяжелых фракциях / А.В. Ильясов, Н.С. Гарифьянов, Ю.С. Рыжманов // Химия и технология топлив и масел. – 1961. – № 1. – С. 28–31.
3. Ильясов, А.В. Определение содержания ванадия в нефтях и нефтепродуктах методом ЭПР / А.В. Ильясов // Химия и технология топлив и масел. – 1962. – № 9. – С. 63-67.
4. Bulka, G.R. EPR Probes in Sedimentary Rocks: The Features of  $Mn^{2+}$  and Free Radicals Distribution in the Permian Formation in Tatarstan / G.R. Bulka, N.M. Nizamutdinov, N.G. Mukhutdinova, N.M. Khasanova, A.A. Galeev and V.M. Vinokurov // Appl. Magn. Reson. – 1991. – V. 2. - P. 107-115.
5. Yen T.F. Asphaltenes and asphalts / T.F. Yen, G.V. Chilingarian. – Amsterdam: Elsevier Science Ltd., 1994. – 458 p. - ISBN: 978-0-444-50324-2.
6. Yen, T.F. Investigation of the Nature of Free Radicals in Petroleum Asphaltenes and Related Substances by Electron Spin Resonance / T.F.Yen, J.G. Erdman, A.J. Saraceno // Analytical Chemistry. – 1962. – V. 34. - P. 694–700.
7. Mullins, O.C. Advances in asphaltene science and the Yen-Mullins model / O.C. Mullins, H. Sabbah, J. Eyssautier, A.E. Pomerantz, et. al. // Energy Fuels. – 2012. – V. 26 (7). – P. 3986-4003.
8. Silva, S.L. Chromatographic and spectroscopic analysis of heavy crude oil mixtures with emphasis in nuclear magnetic resonance spectroscopy: A review / S.L. Silva, A. Silva, J.C. Ribeiro, F.G. Martins, F.A. Da Silva, C.M. Silva // Analytica Chimica Acta. – 2011. – V. 707. – P.18-37.

9. Bennati, M. New developments in high field electron paramagnetic resonance with applications in structural biology / Marina Bennati, T.F. Prisner // *Rep. Prog. Phys.* – 2005. – V. 68. – P. 411–448.
10. Hagen, W.R. High-frequency EPR of transition ion complexes and metalloproteins / Wilfred R. Hagen // *Coordination Chemistry Reviews.* – 1999. – V. 190-192. – P. 209–229.
11. Briggs, P.J. Development of heavy-oil reservoirs / P.J. Briggs, P.R. Baron, R.J. Fulleylove // *Journal of Petroleum Technology.* – 1988. – P. 206-214.
12. Irwin, M.D. Methods and apparatus using asphaltenes in solid-state organic solar cells / M.D. Irwin, R.R. Chianelli, R.D. Maher // International Patent WO 2013/028525 A1 from 28/02/2013.
13. Chianelli, R.R. Asphaltene based photovoltaic devices / R.R. Chianelli, K. Castillo, V. Gupta, A.M. Qudah, B. Torres, R.E. Abujnah // United States Patent US 8389853 B2 from 05/03/2013.
14. Kamath, V.A. Simulation study of steam-assisted gravity drainage process in Ugnu tar sand reservoir / V.A. Kamath, D.G. Hatzignatiou // *SPE paper 26075* presented at the Western Regional Meeting held in Anchorage, Alaska, U.S.A., 26-28 May 1993.
15. Huberto, A.M. SAGD, Pilot test in Venezuela / A.M. Huberto, J.J. Finol, R.M. Butler // *SPE paper 53687* presented at the 1999 SPE Latin American and Caribbean Petroleum Engineering Conference held in Caracas, Venezuela, 21-23 April 1999.
16. Jamieson, A.W. Multiphase measurement for control of production from oil and gas wells / A.W. Jamieson // *6a Jornada Internacional de Medicion de Fluidos*, Bogota, Colombia - 2011.
17. Mullins, O.C. The Asphaltenes / O.C. Mullins // *Annu. Rev. Anal. Chem.* – 2011. – V. 4. – P. 393-418.
18. Mullins, O.C. The modified Yen model / O.C. Mullins // *Energy Fuels.* – 2010. – V. 24. – P. 2179-2207.

19. Strausz, O.P. The molecular structure of asphaltene: an unfolding story / O.P. Strausz, T.W. Mojelsky, E.M. Lown // Fuel. – 1992. – V. 71. – P. 1355-1363.
20. Badre, S. Molecular size and weight of asphaltene and asphaltene solubility fractions from coals, crude oils and bitumen / S. Badre, C.C. Goncalves, K. Norinaga, G. Gustavson, O.C. Mullins // Fuel. – 2006. – V. 85. – P. 1-11.
21. Wang, X. Fluorescence lifetime studies of crude oils / X. Wang, O.C. Mullins // Appl. Spectrosc. – 1994. – V.48 – P. 977-984.
22. Ландау, Л.Д. Теоретическая физика в 10 томах. Том III. Квантовая механика (нерелятивистская теория) / Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. – М.: Наука, 1989. – 768 с. - ISBN 5-02-014421-5.
23. Kutin, Y.S. Calculation of ZnO nanoparticle size distribution based on EPR line shape analysis / Y.S. Kutin, G.V. Mamin, S.B Orlinskii, N.I. Silkin // Magn. reson. solids. – 2010. – Vol. 12. – № 1. – P. 12–16.
24. Ruiz-Morales, Y. Electronic absorption edge of crude oils and asphaltenes analyzed by molecular orbital calculations with optical spectroscopy / Y. Ruiz-Morales, X. Wu, O.C. Mullins // Energy Fuels. – 2009. – V. 21. – P. 944-952.
25. Purcell, J.M. Stepwise structural characterization of asphaltenes during deep hydroconversion processes determined by Atmospheric Pressure Photoionization (APPI) Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance (FT-ICR) Mass Spectrometry / J.M. Purcell, I. Merdrignac, R.P. Rodgers, A.G. Marshall, T. Gauthier, I. Guibard // Energy Fuels. – 2010. – V. 24. – P. 2257-2265.
26. Yen, T.F. Investigation of the structure of petroleum asphaltenes by X-ray diffraction / T.F. Yen, J.G. Erdman, S.S. Pollak // Analytical Chemistry. – 1961. – V. 33. – P. 1587-1594.
27. Yen, T.F. Macrostructures of the asphaltic fractions by various instrumental methods / T.F. Yen, J.P. Dickie // Analytical Chemistry. – 1967. – V. 39. – P. 1847 – 1852.
28. Andreatta, G. High-Q ultrasonic determination of the critical nanoaggregate concentration of asphaltenes and the critical micelle concentration of standard

- surfactants / G. Andreatta, N. Bostrom, O.C. Mullins // Langmuir. – 2005. – V. 21. – P. 2728-2736.
29. Zeng, H. Critical nanoaggregate concentration of asphaltenes by low frequency conductivity / H. Zeng, Y.Q. Song, D.L. Johnson, O.C. Mullins // Energy Fuels. – 2009. – V. 23. – P. 1201-1208.
30. Priyanto, S. Measurement of property relationships of nano-structure micelles and coacervates of asphaltene in a pure solvent / S. Priyanto, G.A. Mansoori, A. Suwono // Chem. Eng. Science. – 2001. – V. 56. – P. 6933-6939.
31. Orbulescu, J. Surface chemistry and spectroscopy of UG8 asphaltene Langmuir film. Part 1. / J. Orbulescu, O.C. Mullins, R.M. Leblanc // Langmuir. – 2010. – V. 26. – P. 15257-15264.
32. Orbulescu, J. Surface chemistry and spectroscopy of UG8 asphaltene Langmuir film. Part 2 / J. Orbulescu, O.C. Mullins, R.M. Leblanc // Langmuir. – 2010. – V. 26. – P. 15265-15271.
33. Anisimov, M.A. Asphaltene aggregation in hydrocarbon solutions studied by photon correlation spectroscopy / M.A. Anisimov, I.K. Yudin, V. Nikitin, G. Nikolaenko, A. Chernoustan, et al. // J. Phys. Chem. – 1995. – V. 99. – P. 9576-9580.
34. Ching, M.-J.T.M. On the nanofiltration of asphaltene solutions, crude oils and emulsions / M.-J.T.M. Ching, A.E. Pomerantz, A.B. Andrews, P. Dryden, O.C. Mullins, C. Harrison // Energy Fuels. – 2010. – V. 24 – P. 5028-5037.
35. Jamaluddin, A.K.M. Laboratory techniques to measure thermodynamic asphaltene instability / A.K.M. Jamaluddin, J. Creek, C.S. Kabir, et al. // Journal of Canadian Petroleum Technology. – 2002. – V. 41. – P. 44-52.
36. ГОСТ Р (Проект) Сырая нефть. Отбор проб из трубопровода. М.: Стандартинформ, 2014. – 45 с.
37. Muhammad, M. Effect of oil based mud contamination on live fluid asphaltene precipitation pressure / M. Muhammad, N. Joshi, J. Creek, J. McFadden // In 5th International conference on petroleum phase behavior and fouling, Banff, Alberta, Canada, June 13-17, 2004.

38. Pomerantz, A.E. Combining biomarker and bulk compositional gradient analysis to assess reservoir connectivity / A.E. Pomerantz, G.T. Ventura, A.M. McKenna, J.N. Canas, J. Auman, et. al. // *Organic Geochemistry*. – 2010. – V. 41. – P. 812-821.
39. Акбараадзе, К. Асфальтены: проблемы и перспективы / К. Акбараадзе, А. Хаммами, А. Харрат с соавт. // *Нефтегазовое обозрение*. – 2007. – Т. 19 (2). – С. 28-53.
40. Freed, D.E. Theoretical treatment of asphaltene gradients in the presence of GOR gradients / D.E. Freed, O.C. Mullins, J.Y. Zuo // *Energy Fuels*. – 2010. – V. 24. – P. 3942-3949.
41. Магеррамов, А.М. Нефтехимия и нефтепереработка. Учебник для ВУЗов / А.М. Магеррамов, Р.А. Ахмедова, Н.Ф. Ахмедова. – Баку: Издательство «Бакы Университети», 2009. – 660 с.
42. King, J.D. Porosity and permeability measurement of underground formations containing crude oil, using EPR response data / J.D. King, Q. Ni, A. De Los Santos // United States Patent US 2001/0028247 A1 from 10/11/2001.
43. Abdel-Raouf, M.E. Crude oil – Composition stability and characterization / M.E. Abdel-Raouf. – Croatia: InTech, 2012. – 240 p. – ISBN 978-953-51-0220-5.
44. Sydnes, L.K. The formation of short-lived, toxic, water-soluble compounds during illumination of crude oil on seawater / L.K. Sydnes, I.C. Burkow, A. Stene, S. Lonning // *Marine Environmental Research*. – 1985. – V. 16. – P. 115-126.
45. Guedes, C.L.B. EPR and Fluorescence Spectroscopy in the Photodegradation Study of Arabian and Colombian Crude Oils / C.L.B. Guedes, E. Di Mauro, A. Campos, L.F. Mazzochin, G.M. Bragagnolo, F.A. Melo, M.T. Piccinato // *International Journal of Photoenergy*. – 2006. – V. 1. – P. 1-6.
46. King, J.D. Measurement of flow fractions, flow velocities and flow rates of a multiphase fluid using ESR sensing / J.D. King, Q. Ni, A. De Los Santos // United States Patent US 6268727 B1 from 07/31/2001.

47. Hardy, W.N. Split-ring resonator for use in magnetic resonance from 200-2000 MHz / W.N. Hardy, L.A. Whitehead // Review of Scientific Instruments. – 1981. – V. 52. – P. 213-216.
48. White, C.J. Micro-ESR: Miniature Electron Spin Resonance Spectroscopy. Technical Article / C.J. White, C.T. Elliott, J.R. White // American Laboratory. – 2011.
49. Коатес, Дж. Каротаж ЯМР. Принципы и применение. / Дж. Коатес, Л. Хиао, М. Праммер. – Хьюстон: Халлибуртон Энерджи Сервисез, 2001. – 356 с. ISBN: 0-9679026-0-6.
50. Overhauser, A.W. Polarization of Nuclei in Metals / A.W. Overhauser // Phys. Rev. – 1953. – V. 92. – P. 411-415.
51. Carver, T.R. Polarization of Nuclear Spins in Metals. / T.R. Carver, C.P. Slichter // Phys. Rev. – 1953. – V. 92. – P. 212–213.
52. Хуцишвили, Г.Р. Ориентированные ядра / Г.Р. Хуцишвили // УФН. – 1954. – Т. 53. – В. 3. – С. 381-412.
53. Хуцишвили, Г.Р. Эффект Оверхаузера и родственные явления / Г.Р. Хуцишвили // УФН. – 1960. – Т. 71. – В. 5 – С. 9-69.
54. Dweck, R.A. Nuclear electron double resonance in liquids / R.A. Dweck, R.E. Richards, D. Taylor // Ann. Rev. NMR. Spectrosc. – 1969. – V. 2. – P. 293-344.
55. Potenza, J. Measurement and applications of dynamic nuclear polarization / J. Potenza// Adv. Mol. Relax. Proc. – 1972. – V. 4. – P. 229-354.
56. Gafurov, M. Temperature Dependence of the Proton Overhauser DNP Enhancements on Aqueous Solutions of Fremy's Salt Measured in a Magnetic Field of 9.2 T / M. Gafurov, V. Denysenkov, M.J. Prandolini, T. Prisner // Appl. Magn. Reson. – 2012. – V. 43. – №1-2. – P. 119-128.
57. Джейфрис, К.Д. Динамическая ориентация ядер / К.Д. Джейфрис. - М.: Мир, 1965. – 321 с.
58. Абрагам, А. Электронный парамагнитный резонанс переходных металлов. Том I / А. Абрагам, Б. Блинни. – М.: Мир, 1972. – 651 с.

59. Gutowsky, H.S. Carbonaceous Free Radicals in Crude Petroleum / H.S. Gutowsky, B. Roger Ray, R.L. Rutledge, R.R. Unterberger // J. Chem. Phys. – 1958. – V. 28. – P. 744.
60. O'Reilly, D.E. Paramagnetic Resonance of Vanadyl Etioporphyrin I / D.E. O'Reilly // J. Chem. Phys. – 1958. – V. 29. – № 5. – P. 1188-1189.
61. Poindexter, E.H. An Overhauser Effect In Natural Crude Oil / E.H. Poindexter // Nature. – 1958. – V. 182. – P. 1087-1088.
62. Poindexter, E.H. Overhauser Effect Well Logging / E.H Poindexter, H.C. Torrey // Патент США US 3096476 (приоритет от 1958 г.).
63. Gafurov, M.R. EPR Characterization of a Rigid Bis-TEMPO-Bis-Ketal for Dynamic Nuclear Polarization / M.R. Gafurov, S. Lyubenova, V. Denysenkov, O. Quari, H. Karoui, F.Le Moigne, P. Tordo, T. Prisner. // Appl. Magn. Reson. – 2013. – V. 37. – P. 505-514.
64. Gafurov, M.R. TEMPOL as a polarizing agent for dynamic nuclear polarization of aqueous solutions / M.R. Gafurov. // Magn. Reson. Solids. – 2013. –V. 15. – P. 13103.
65. Mamin, G. V. The possible dynamic polarization of nuclei by using coal surface paramagnetic centers / G.V. Mamin, H. Suzuki, M.S. Tagirov, V.N. Efimov, A.N. Yudin. // Physica B. – 2003. – V. 329-333. – P. 1237-1238.
66. Вертиц, Дж. Теория и практические приложения метода ЭПР / Дж. Вертиц, Дж. Болтон. – М.: Мир, 1975. – 550 с.
67. Пул, Ч. Техника ЭПР спектроскопии / Ч. Пул. – М.: Мир, 1970. – 558 с.
68. Alger, R.S. Electron paramagnetic resonance: techniques and applications / R. S. Alger. – New York: Academic, 1971. – 580 p.
69. Кутынин, Ю.С. ЭПР спектрометр Elexsys 580. Часть 2: Импульсный режим, настройка и работа. Методическое пособие для подготовки специалистов в области ЭПР / Ю.С. Кутынин, Г.В. Мамин, С.Б. Орлинский, Н.И. Силкин. – Казань: Издательство казанского университета, 2011. – 41 с.

70. Prisner, T.F. New developments in high field electron paramagnetic resonance with applications in structural biology / M. Bennati, T.F. Prisner // Rep. Prog. Phys. – 2005. – V. 68. – P. 411-448.
71. Schneider-Muntau, H.J. The National High Magnetic Field Laboratory / H.J. Schneider-Muntau, B.L. Brandt, L.C. Brunel, T.A. Cross, A.S. Edison, A.G. Marshall, A.P. Reyes // Physica B. – 2004. – V. 346-347. – P. 643–648.
72. Blok, H. A continuous-wave and pulsed electron spin resonance spectrometer operating at 275GHz / H. Blok, J.A.J.M. Disselhorst, S.B. Orlinskii, J. Schmidt // J. Magn. Reson. – 2004. – V. 166. – P. 92-99.
73. Bagguley, D.M.S. Paramagnetic resonance and magnetic energy levels in chrome alum / D.M.S. Bagguley, J.H.E. Griffiths // Nature. – 1947. – V. 160. – P. 532-533.
74. Carl, R. The W-band power upgrade module for pulsed EPR, ENDOR and ELDOR at 94 GHz / R. Carl, R. Heilig, D.C. Maier, P. Hofer, D. Schmalbein // Bruker BioSpin GmbH. – 2006. – V. 154 – P. 35-37.
75. Cage, B. 375 GHz EPR measurements on undiluted Cr (V) salts. The role of exchange effects and g-strain broadening in determining resolution in high-field EPR spectroscopy of S=1/2 paramagnets / B. Cage, A.K. Hassan, L. Pardi, J. Krzystek, L.C. Brunel, N.S. Dalal // J. Magn. Reson. – 1997. – V. 124. – P. 495-498.
76. Dakss, M.L. ENDOR study of the H Center in LiF / M.L. Dakss, R.L. Mieher // Phys. Rev. – 1969 – V. 187. – P. 1053-1061.
77. Chu, Y.H. ENDOR study of a <111> interstitial defect in LiF / Y.H. Chu, R.L. Mieher // Phys. Rev. – 1969. – V. 188. – P. 1311-1319.
78. Boonman, M.E.J. High-magnetic-field EPR of Cr-based diluted magnetic semiconductors / M.E.J. Boonman, W. Mac, A. Twardowski, A. Wittlin, P.J.M. van Bentum, J.C. Maan, M. Demianiuk // Phys. Rev. B. – 2000. – V. 61 – P. 5388-5368.

79. Альтшулер, С.А. Электронный парамагнитный резонанс соединений элементов промежуточных групп. Второе издание / С.А. Альтшулер, Б.М. Козырев. – М.: Наука, 1972. – 672 с.
80. Coremans, J.W.A. An ENDOR and ESEEM study of the blue copper protein azurin / J.W.A. Coremans, M. van Gastel, O.G. Poluektov, E.J.J. Groenen, T. den Blaauwen, V. van Pouderoyen, G.W. Canters, H. Nar, C. Hammann, A. Messerchmidt // Chem. Phys. Lett. – 1995. – V. 235. – P. 202-210.
81. Coremans, J.W.A. A W-band electron nuclear double resonance study of single crystals of  $^{14}\text{N}$  and  $^{15}\text{N}$  azurin / J.W.A. Coremans, O.G. Poluektov, E.J.J. Groenen, G.W. Canters, H. Nar, A. Messerchmidt // J. Am. Chem. Soc. – 1996. – V. 118 (48). – P. 12141-12153.
82. Baranov, P.G. Enormously high concentrations of fluorescent nitrogen-vacancy centers fabricated by sintering of detonation nanodiamonds / P.G. Baranov, A.A. Soltamova, D.O. Tolmachev, N.G. Romanov, R.A. Babunts, F.M. Shakhov, S.V. Kidalov, A.Y. Vul, G.V. Mamin, S.B. Orlinskii, N.I. Silkin // Small. – 2011. – V. 7. – P. 1533-1537.
83. ISO 2975-1:1974 «Измерение потока воды в закрытых каналах. Индикаторные методы. Часть 1. Общие положения».
84. Кремлевский, П.П. Расходомеры и счетчики количества / П.П. Кремлевский. – СПб.: Политехника, 2004. – 412 с.
85. Тихонов, А.Н. Спиновые метки / А.Н. Тихонов // Соросовский образовательный журнал. – 1998. – № 1. – С. 8-15.
86. Берлинер, Л. Метод спиновых меток. Теория и применение / Л. Берлинер. – М.: Мир, 1979. – 639 с. ISBN 200000208817.
87. Корст, Н.Н. Исследование медленных молекулярных движений методом ЭПР стабильных радикалов / Н.Н. Корст, Л.И. Анциферова // Успехи физических наук. – 1978. – Т. 126. – № 1. – С. 67-99.
88. Бучаченко, А.Л. Стабильные радикалы. Электронное строение, реакционная способность и применение / А.Л. Бучаченко, А.М. Вассерман. – М.: Химия, 1973. – 408 с.

89. Salikhov, K.M. Contributions of exchange and dipole-dipole interactions to the shape of EPR spectra of free radicals in diluted solutions / K.M. Salikhov // *Appl. Magn. Reson.* – 2010. – V. 38. – P. 237-256.
90. De Leeuw, H. Wet gas flow measurement by means of a Venturi meter and a tracer technique / H. de Leeuw // North Sea Measurement Workshop, Peebles, Scotland - 1994.
91. Богомолова, А.И. Современные методы исследования нефти / А.И. Богомолова. – Л: Недра, 1984. – 432 с.
92. Ганеева, Ю.М. Асфальтеновые наноагрегаты: структура, фазовые превращения, влияние на свойства нефтяных систем / Ю.М. Ганеева, Т.Н. Юсупова, Г.В. Романов // *Успехи химии.* – 2011. – Т. 80. – Вып. 10. – С. 1034-1050.
93. Tojima, M. Effect of heavy asphaltene on stability of residual oil / M. Tojima, S. Suhara, M. Imamura, A. Furuta // *Catalysis Today.* – 1998. – V. 43. – P. 347-351.
94. Салихов, К.М. Электронное спиновое эхо и его применение / К.М. Салихов, А.Г. Семенов, Ю.Д. Цветков. – Новосибирск: Наука, 1976. – 342 с.
95. Schweiger, A. *Principles of pulse electron paramagnetic resonance* / A. Schweiger, G. Jeschke. – Oxford: Oxford University Press, 2001. – 578 p.
96. Stoll, S. EasySpin, a comprehensive software package for spectral simulation and analysis in EPR / S. Stoll, A. Schweiger // *J. Magn. Reson.* – 2006. – V. 178. – P. 42-55.
97. Chang, H.-L. Electron spin resonance study of bituminous substances and asphaltenes / H.-L. Chang, G.K. Wong, J.R. Lin, T. Yen // *Asphaltenes and asphalts. Part 2. Developments in petroleum science.* New York: Elsevier Science Ltd, 2000, Ch. 9. – P. 229-280.
98. Klauder, J.R. Spectral diffusion decay in spin resonance experiments / J.R. Klauder, P.W. Anderson // *Phys. Rev.* – 1963. – V. 125. – № 3. – P. 912-932.

99. Baranov, P.G. High-frequency EPR and ENDOR spectroscopy on semiconductor quantum dots / P.G. Baranov, S.B. Orlinskii, C. de Mello Donega, J. Schmidt // *Appl. Magn. Reson.* – 2010. – V. 39. – P. 151-183.
100. Унгер, Ф.Г. Фундаментальные аспекты химии нефти. Природа смол и асфальтенов / Ф.Г. Унгер, Л.Н. Андреева. – Новосибирск: Наука, 1995. – 192 с.
101. Шкаликов, Н.В. Особенности осаждения асфальтенов в системах н-алкан/нефть / Н.В. Шкаликов, С.Г. Васильев, В.Д. Скирда // Коллоидный журнал. – 2010. – Т. 72. – В. 1. – С. 120-128.
102. Цветков, Ю.Д. Импульсный двойной электрон-электронный резонанс (PELDOR) - спектроскопия ЭПР в нанометровом диапазоне расстояний / Ю.Д. Цветков, А.Д. Милов, А.Г. Марьясов // Успехи химии. – 2008. – Т. 6 – С. 515-551.
103. Цветков, Ю.Д. Техника ЭПР спектроскопии импульсного двойного электрон-электронного резонанса (PELDOR) / Ю.Д. Цветков, Ю.А. Гришин // Приборы и техника эксперимента. – 2009. – Т. 52. – С. 5-28.
104. Gilinskaya, L.G. EPR spectra of V (IV) complexes and the structure of oil porphyrins / L.G. Gilinskaya // *Journal of Structural Chemistry*. – 2008. – V. 49. – P. 245-254.
105. Espinosa, M. Electron spin resonance and electronic structure of vanadyl-porphyrin in heavy crude oils / M. Espinosa, A. Campero, R. Salcedo // *Inorganic Chemistry*. – 2001. – V. 40. – P. 4543-4549.
106. Russell, W.L. *Principles of petroleum geology* / W.L. Russell. – 2nd edition. – New York: McGraw-Hill Book Company Inc., 1960. – 503 p.
107. Aminov, L.K. Debye temperature in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  as measured from the electron spin-lattice relaxation of doped  $\text{Yb}^{3+}$  ions / L.K. Aminov, V.A. Ivanshin, I.N. Kurkin, M.R. Gafurov, I.Kh. Salikhov, H. Keller, M. Gutmann // *Physica C*. – 2001. – V. 349. – № 1-2. – P. 30-34.
108. Gafurov, M.R. Temperature dependence of the EPR linewidth of  $\text{Yb}^{3+}$  ions in  $\text{Y}_{0.99}\text{Yb}_{0.01}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  ( $6 < x < 7$ ) compounds: evidence for an anomaly near

- the superconducting transition / M.R. Gafurov, L.K. Aminov, I.N. Kurkin, V.V. Izotov // Superconductor Science and Technology. – 2005. – V. 18. – P. 352-355.
109. Gafurov, M.R. Inhomogeneity of the intrinsic magnetic field in superconducting  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  compounds as revealed by a rare-earth EPR probe / M.R. Gafurov, I.N. Kurkin, S.P. Kurzin // Superconductor Science and Technology. – 2005. – V. 18. – P. 1183-1189.
110. Каюкова, Г.П. Органическая геохимия осадочной толщи и фундамента территории Татарстана / Г.П. Каюкова, Г.В. Романов, Р.Г. Лукьянова, Н.С. Шарипова. – М.: ГЕОС, 2009. – 488 с. ISBN 978-5-89118-490-9.
111. ASTM International. ASTM D6560, Standard Test Method for Determination of Asphaltenes (Heptane Insolubles) in Crude Petroleum and Petroleum Products; ASTM International: West Conshohocken, PA, 2012.
112. Wilson, R. ESR linewidths in solution. I. Experiments on anisotropic and spin-rotational effects / R. Wilson, D. Kivelson // The Journal of Physical Chemistry. – 1966. – V. 44. – № 1. – P. 154-168.
113. Debye, P. Polar molecules / P. Debye. – New York: Dover, 1945. – 172 p.
114. Berliner, L.J. Spin Labeling: Theory and Applications / L.J. Berliner. – New York: Academic Press, 1976. – 592 p. ISBN 978-1-4612-8060-6.
115. Groenzin, H. Asphaltene molecular size and structure / H. Groenzin, O.C. Mullins / The Journal of Physical Chemistry A. – 1999. – V. 103. – P. 11237-11245.
116. Trukhan, S.N. In situ electron spin resonance study of molecular dynamics of asphaltenes at elevated temperature and pressure // S.N. Trukhan, V.F. Yudanov, A.A. Gabrienko, V. Subramani, S.G. Kazarian and O.N. Martyanov / Energy Fuels. – 2014. – V. 28. – P. 6315-6321.