

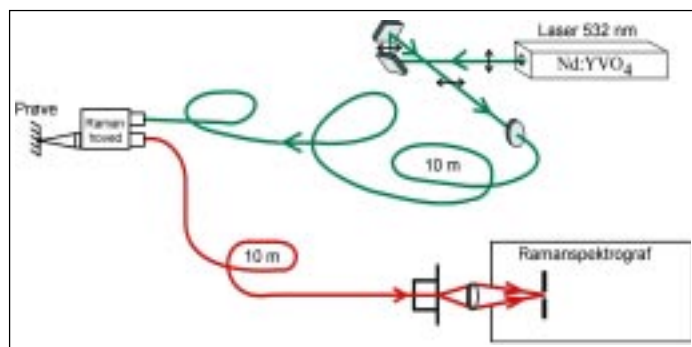
Ramanspektroskopiske undersøgelser af gasblandinger

Vha. lyslederoptik er der udviklet en opstilling til Ramanmåling af en prøve, der er langt væk. Opstillingen bruges bl.a. til målinger på naturgasblandinger under reservoirlignende forhold (høje tryk og temperaturer). Det langsigtede mål er at udvikle en online remote analyseteknik, der kan bruges direkte på en boreplatform

Af Susanne Brunsgaard Hansen^{a,b}, Rolf W. Berg^a og Erling H. Stenby^b

^aKemisk Institut, DTU, ^bCenter for Faseligevejte og Separationsprocesser (IVC-SEP), Institut for Kemiteknik, DTU

Under olie- og gasefterforskning er det vigtigt så tidligt som muligt at få informationer om sammensætning og PVT-egenskaber (Pressure-Volume-Temperature). Normalt gennemføres analysearbejdet ved at overføre store prøvemængder (literskala) til speciallaboratorier. Det giver uønskede tidsforsinkelser. Her beskrives udviklingen af en teknik til hurtig analyse af olie-gasblandinger.



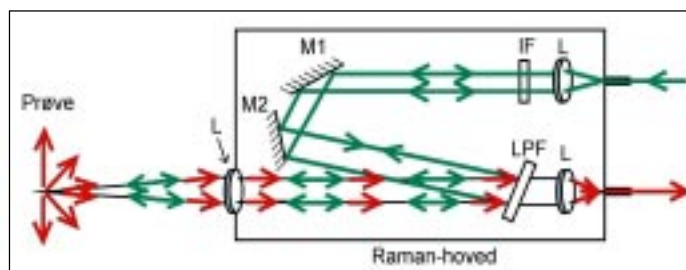
Figur 1. Illustration af lyslederopstillinger ved IVC-SEP.

Ramanspektroskopi

Ramanspektroskopi har udviklet sig markant de senere år. Metoden, som tidligere er beskrevet i detaljer i Dansk Kemi, [1], er baseret på belysning med monokromatisk lys og måling af det spredte lys fra en prøve. Molekyler der vibrerer vekselvirker med lyset. Langt størstedelen af det spredte lys har den samme bølgelængde som det indkommende lys (elastisk spredning), mens en lille del af det spredte lys har andre bølgelængder (uelastisk spredning). Ved at analysere disse andre bølgelængder kan man få oplysninger om, hvilke molekyler der er i prøven. Prøven kan være på gas-, væske- eller fast stof-form. Metoden kan anvendes *in situ*, den er ikke-destruktiv, kun små prøvemængder er nødvendige (milliliter-skala), og det er muligt at analysere prøver på afstand vha. lyslederudstyr.

Lyslederudstyret

Den konstruerede Ramanopstilling er baseret på to optiske fibre (hver på 10 m) og et såkaldt »Ramanhoved« (figur 1). Grønt laserlys (532 nm) sendes gennem den ene fiber frem til prøven, hvor det egentlige lysspredningseksperiment foretages. Det spredte lys opsamles og sendes gennem den anden fiber



Figur 2. Skematisk illustration af hvordan Ramanhovedet fungerer. M = spejl, L = linse, IF = filter, der fjerner Ramanlinjer m.v. hidrørende fra kvartsfiberen og laseren, LPF: »Low Pass«-filter, der fjerner det dominerende elastisk-spredte grønne lys (532 nm).

ind i Ramanapparatet. I figur 2 kan man se, hvordan Ramanhovedet fungerer. Det grønne laserlys kommer ind i hovedet fra lyslederen. Via linser, filtre og spejle når det frem til prøven. Langt størstedelen af det spredte lys er som nævnt grønt (532 nm); måske 10^6 gange mere lys spredes blot elastisk i stedet for uelastisk (Raman). Hvis det grønne lys ikke »fjernes«, er det vanskeligt at se Ramansignalet (spektret). Det grønne lys fjernes vha. et »Low-Pass-Filter« (LPF).

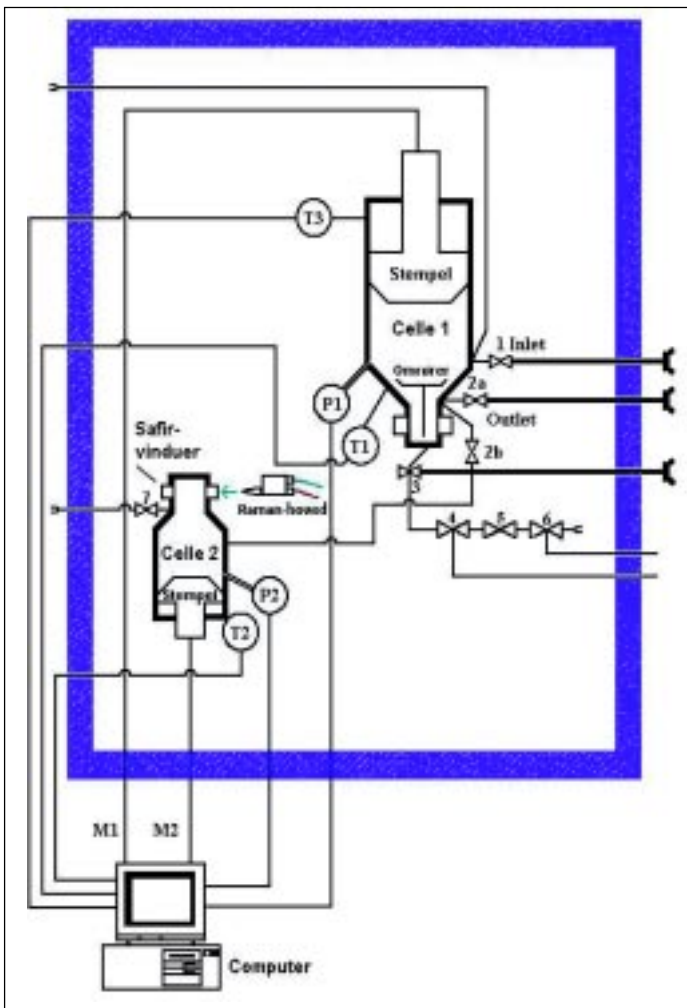
PVT-udstyret

IVC-SEP råder over et højtryksapparat (ROP), der kunstigt kan skabe de tryk og temperaturer, man har brug for (figur 3, side 16). Man modellerer på denne måde forholdene »on location« i olie- og gasfelter i undergrunden. På laboratorier i udlandet bruges der store mængder kviksølv til PVT-målinger, men dette udstyr er udviklet, så det undgås. Udstyret består af to celler, 1 og 2, med voluminer på hhv. 500 og 40 cm³. Trykket kan varieres vha. motordrevne stempler i begge celler. I toppen af celle 2 er placeret to safirvinduer. Gennem disse vinduer foretages Ramanmålingerne.

Ramanspektret af »ren« methan sammenlignet med tidligere resultater

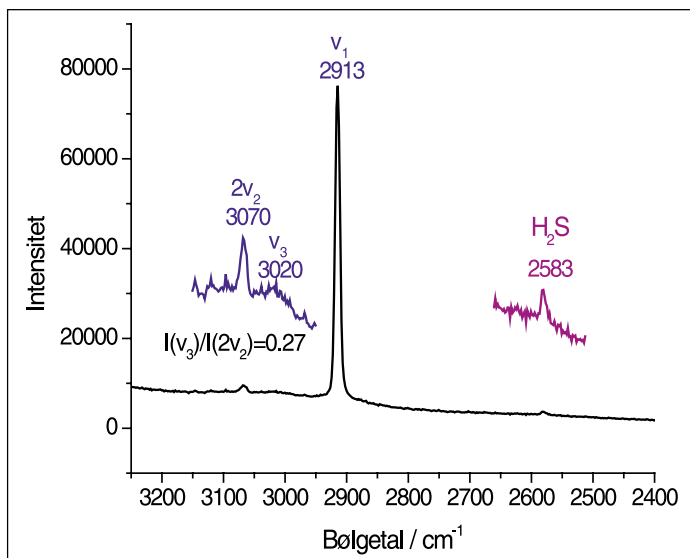
I figur 4 (side 16) ses Ramanspektret af »ren« methan (392 bar_A, 22°C), optaget med det beskrevne Raman- og PVT-udstyr. Båndet ved ~ 2913 cm⁻¹ er methan ν_1 -svingningen (symmetrisk C-H-strækning). Noget af spektret er forstørret, så svagere bånd i spektret bliver mere iøjnefaldende.

Båndet ved ~ 2583 cm⁻¹ stammer fra den symmetriske S-H-strækning i H₂S. Det er meget overraskende, at H₂S kan



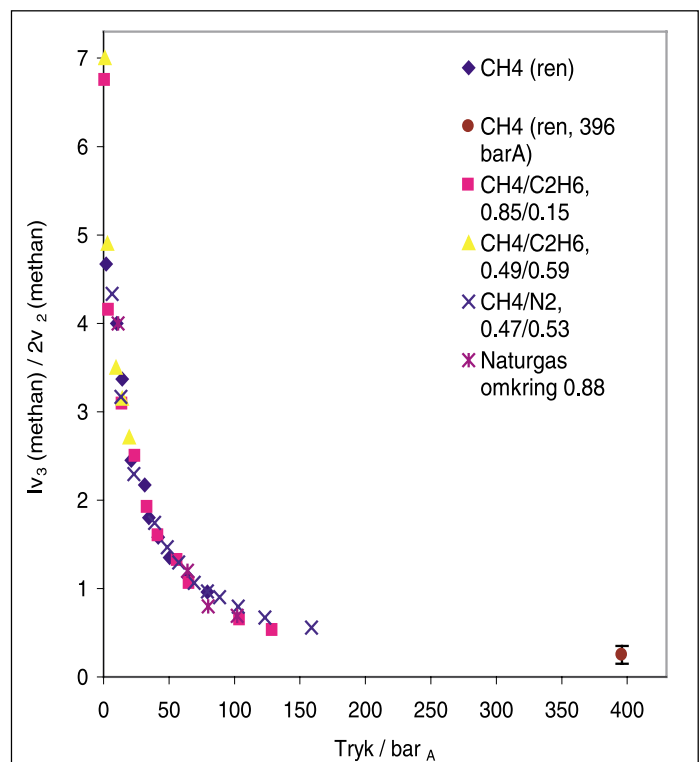
Figur 3. Illustration af det kviksløvfri PVT-apparatur, anbragt i et termostateret sikkerhedsskab.

detekteres, idet methanprøven ifølge fabrikanten skulle være meget ren (N45, i.e. 99.995%). I de tidligere analyser af naturgas [2] kunne den samme tendens spores, idet der blev detekteret H_2S , skønt det kun findes i meget lave koncentrationer i dansk naturgas; ifølge DONG typisk omkring 1-3 mg/Nm³ [3].



Figur 4. Ramanspektrum af en »ren« methanprøve (N45), 392 bar_A, 22°C. Ud over de omtalte Ramanbånd ses vibrations-rotationslinjer i de forstørrede udsnit.

Båndene $\sim 3020\text{ cm}^{-1}$ og $\sim 3070\text{ cm}^{-1}$ er methan v_3 (asymmetrisk C-H-stræk) og overtonen $2v_2$, som konkluderet i [2]. Tidligere har man fejlfortolket dette bånd og tilskrevet det aromatiske forureninger. Det har vist sig, at forholdet mellem de to bånd er trykafhængigt. Der er målt båndintensiteter, $I(v_3)$ og $I(2v_2)$, ved varierende tryk for ren methan, for en methan/ N_2 -blanding og for to methan/ethanblandinger. Intensitetsforholdet, $I(v_3)/I(2v_2)$, er plottet som funktion af trykket (figur 5). Det ses, at intensitetsforholdet er uafhængigt af methanblandings sammensætning. Det betyder, at intensitetsforholdet kan benyttes som et nyttigt værktøj til direkte bestemmelse af totaltrykket i methangasblandinger (f.eks. i naturgas) på steder, hvor man ellers ikke kan bestemme trykket, f.eks. i inklusioner i bjergarter. Intensitetsforholds-metoden er beskrevet i detaljer i [4].



Figur 5. Intensitetsforhold, $I(v_3)/I(2v_2)$, som funktion af totaltrykket.

Test af en methangasblanding

I figur 6A ses Ramanspektret af en methangasblanding, ved 215 bar_A og 22°C. Blandingsens sammensætning er givet i figuren. Der er en bred baggrund i spektret. Baggrunden skyldes fluorescens fra urenheder i prøvekompartimentets safirvinduer (fra spor af overgangsmetalioner, bl.a. Cr^{3+} og Fe^{2+}). Derfor er der for nyligt isat nye safirvinduer af en meget høj renhed, og der kan nu optages spektre uden nævneværdig baggrund.

Methanindholdet i gasblandingen var 75%, hvilket stemmer overens med, at methan v_1 -båndet er langt det mest intense i spektret. For at kunne vise alle bånd i spektret er det opdelt i to forstørrede delspektre. I figur 6B (side 18) (3250-2500 cm^{-1}) ses bånd fra methan, ethan, propan og i-butan. I figur 6C observeres yderligere pentan. Båndene ved ~ 752 , 646, 578, 419 og 382 cm^{-1} stammer fra gittersvingninger i safirvinduet (Al_2O_3).

Vi har foretaget Ramanmålinger på en lang række andre gasblandinger. Resultater herfra har vist, at det ligeledes er muligt at detektere f.eks. N_2 og CO_2 i ret lave koncentrationer. Vi konkluderer, at metoden tegner lovende. Forcen ved Raman-metoden sammenlignet med f.eks. GC er, at vi her måler på en helt repræsentativ prøve.



og ingredienserne består af molekyler og molekyforbindelser, og hvis man vil forstå, hvad der sker i kasserollen eller ovnen, er det nyttigt at kunne forbinde de to niveauer. Den sammenhæng forklares i en række kapitler om bl.a. brødbagning, chokolade, vin, fisk, grøntsager, kød, mælk og æg.

Det teoretiske demonstreres i forbindelse med en række kommenterede opskrifter – fortrinsvis fra det franske og italienske køkken.

Sidste del af bogen er et leksikon over begreber og stoffer – fra actin til æblesyre.

Thorvald Pedersen
**Kemien bag
gastronomien**

220 sider, kr. 299,-

I bogens indledende kapitler forklares de kemiske grundbegreber, som er nødvendige for at forstå gastronomiens processer på det molekylære plan.

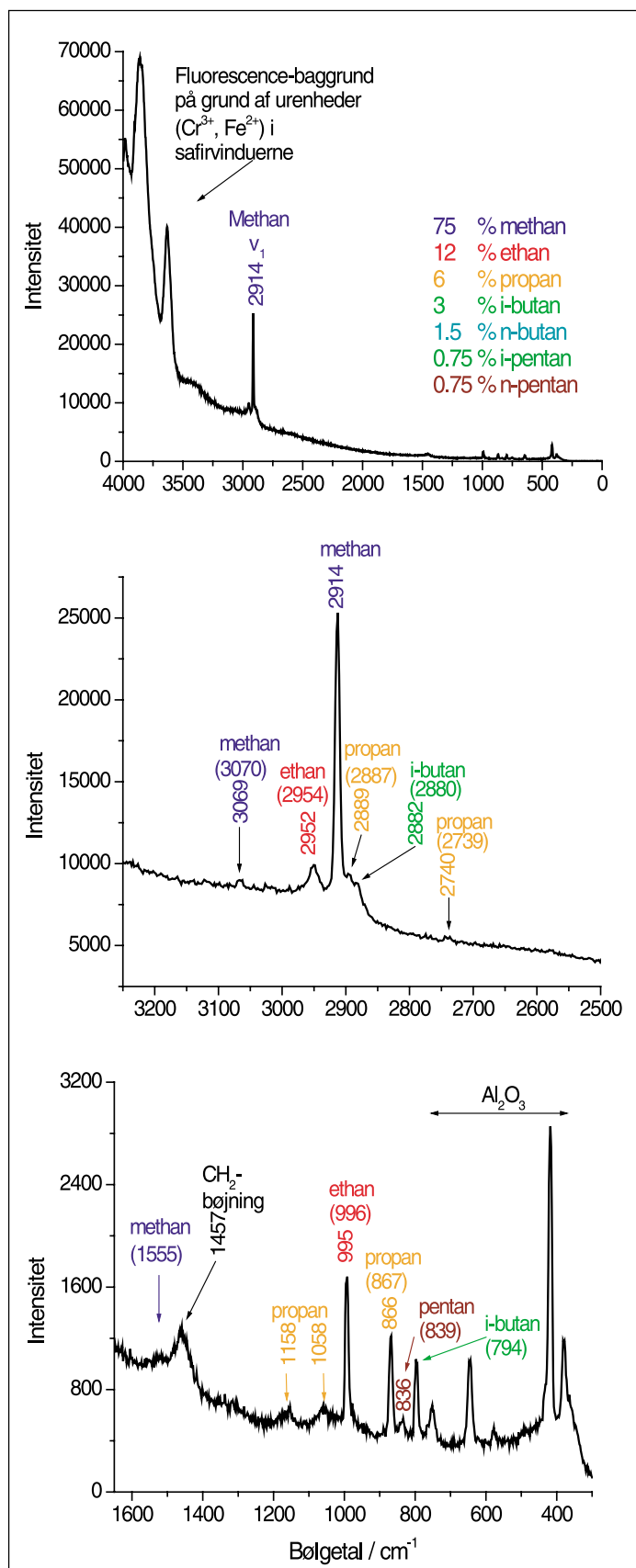
Gastronomi handler om smag og behag, så næste trin på vejen er en indføring i sensorik: hvordan vores smags- og lugtesans og den sans, der har med konsistens at gøre fungerer.

Opvarmning i alle dens former kommer derefter på dagsordenen: ovn-, gryde- og grillstegning, dampning, blanchering, mikrobølger m.m.

Råvarer og ingredienser er ikke bare lammekølle, laks, savoykål og muskatnød. Råvarerne

Thorvald Pedersen var indtil 2001 lektor i kemi på Københavns Universitet. Siden 1988 har han hver måned skrevet en spalte, »Kemikeren i køkkenet«, i tidsskriftet Dansk kemi. Artiklerne fra 1988 til 1999 er udgivet samlet under titlen Kemikeren i køkkenet, Kemiforlaget 1999. Thorvald Pedersen er medlem af Det Danske Gastronomiske Akademi.

Nyt Nordisk Forlag Arnold Busck · Købmagergade 49 · 1150 København K
Telefon 33 73 35 75 · Telefax 33 73 35 76
www.nytnordiskforlag.dk · e-mail: nnt@nytnordiskforlag.dk



Figur 6. Ramanspektre af en gasblanding indeholdende methan (215 bar, 22°C).

A: Hele området 4000-0 cm⁻¹.

B: Udsnit 3250-2500 cm⁻¹.

C: Udsnit 1650-300 cm⁻¹.

Sammenfatning

Gennem det forløbne år er der opbygget en avanceret opstilling til Ramanspektroskopiske studier af olie-gasblandinger ved varierende tryk og temperatur. Foreløbige målinger på gasblandinger viser, at det er muligt at detektere komponenter selv i ret lave koncentrationer. Næste skridt er at få metoden udviklet til at kunne måle hurtigt og præcist på olie-gasblandinger på afstand. I nærmeste fremtid skal der optages spektre af »rigtige« reservoirfluidier.

Opstillingen kan uden videre bruges til andre prøver, f.eks. til måling på dannelse af gashydrater. Der er også planer om at forstærke Ramanfølsomheden og dermed forbedre metoden.

For oplysninger om projektet og vore øvrige aktiviteter henvises til hjemmesiderne:

<http://struktur.kemi.dtu.dk/raman/raman.html>

<http://www.ivc-sep.kt.dtu.dk>

Tak

En del af lyslederudstyret er venligst bevilget af P. A. Fiskers Fond og DONGs Jubilæumslegat 1999. Den grønne 532 nm Spectra-Physics laser er bevilget af STVF. DONG og Forskningsstyrelsen har bevilget SBHs Innovations PostDoc projekt. Henning Koldbech og andre fra KT's værksted takkes for hjælp ved konstruktionsarbejdet. Povl V. Andersen og Thuong T. Dang takkes for teknisk assistance.

E-mail-adresse:

Susanne Brunggaard Hansen: sbh@kemi.dtu.dk

Referencer

1. R. W. Berg, N. Kjerulf-Jensen, P. Waage Jensen og M. Nissum, »Konfokal laser Raman mikrospektroskopi, Dansk Kemi **76** (9), 20 (1995).
2. S. Brunggaard Hansen, R.W. Berg og E. H. Stenby, »High-Pressure Measuring Cell for Raman Spectroscopic Studies of Natural Gas«, Appl. Spectrosc. **55**, 55-60 (2001).
3. Privat kommunikation med Tine Lindgren og Søren Dalsager, DONG A/S.
4. S. Brunggaard Hansen, R.W. Berg og E. H. Stenby, »How to Determine the Pressure of a Methane containing Gas Mixture by means of two weak Raman Bands, n₃ and 2n₂«, J. Raman Spectrosc. **33**, 160-164 (2002).

Nyt om krigsgasser

I forbindelse med gidseltagningen i Moskva har der været forskellige gisninger om, hvilken gas der blev anvendt, da man stormede teatret. En af gisninger er BZ-gas **1**, der er en ester af 3-quinuclidinol og benzilsyre, 2-hydroxy-2,2-diphenylethansyre, den er kendt som en »kampgas«, der fremkalder omtågethed og manglende evne til at orientere sig. Et andet forslag er fentanyl **2**, der er et syntetisk stof med en morfinlignende virkning, blot 100 gange stærkere end morfin. Det anvendes i medicin mod stærke smerter. Endelig er nævnt halothan **3**, som er et af de almindeligste bedøvelsesmidler ved operationer i dag. Det er en meget flygtig væske Kp. 50°C, som let kunne pumpes ind i teatret. De to andre er faste stoffer, som måtte sendes ind som en aerosol. Dette passer godt med, at man havde kunne mindske virkningen af gassen ved at holde et tørklæde for mund og næse.

Carl Th.

