

ФОТО- И РАДИАЦИОННО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В НЕФТЯНЫХ ЛЮМИНОФОРАХ ПИРОЛИЗНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ**А.Н.Мамедов***Институт радиационных проблем Национальной АН Азербайджана*

С использованием методов электронного спектра поглощения, люминесценции, фото- и радиотермолюминесценции и хроматографии исследованы фото- и радиационно-химические процессы в нефтяных люминофорах пиролизного происхождения. Обсуждаются общие и характерные черты этих процессов.

Люминофоры являются одними из самых широко применяемых в науке, технике, светотехнике, геологии, медицине, биологии, криминалистике и т.д. веществ. Среди них наиболее важными в практическом отношении и широко распространенными являются органические и неорганические фотолюминофоры [1]. Хотя мощность производства органических люминофоров уступает неорганическим, однако строение их отличается большим разнообразием. К настоящему времени синтезировано очень много органических люминофоров. Тем не менее, для решения различных практических задач непрерывно ведется поиск новых соединений, который осуществляется трудоемким и многостадийным синтезом. Последний во многих случаях требует малодоступных и дорогих реактивов, из-за чего себестоимость люминофоров растет из года в год.

Исходя из вышеизложенного, актуально получение органических люминофоров из нефти и нефтепродуктов, имеющих большие сырьевые ресурсы. В настоящее время уже получены нефтяные люминофоры (НЛ) из продуктов первичной («Нориол») [2] и вторичной («Ширванол») [3] переработки нефти. Однако известно, что содержание ароматических углеводо-

родов, являющихся люминесцирующими компонентами нефти, значительно больше в продуктах пиролиза. В тяжелой смоле пиролиза (ТСП) содержится значительное количество ароматических углеводородов, обладающих видимой люминесценцией.

Нами на основе ТСП получены люминофоры с различным цветом свечения и, в том числе, желто-зеленой люминесценцией, имеющие наибольшее распространение. Эти люминофоры, как и многие органические соединения, под действием света и ионизирующих излучений подвергаются фотохимическим и радиационно-химическим превращениям. Хотя изучению этих процессов в отдельных компонентах НЛ посвящен ряд работ [5-10], однако в целом механизмы фото- и радиационно-химических процессов в таких многокомпонентных системах как НЛ изучены недостаточно. В настоящей работе приводятся результаты исследования химических процессов, происходящих под действием фотооблучения и γ -лучей в НЛ пиролизного происхождения в широком интервале температур с применением методов абсорбционной спектроскопии, фотолюминесценции, фототермолюминесценции (ФТЛ), радиотермолюминесценции (РТЛ) и хроматографии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектом исследования является фракция ТСП с температурой кипения выше 200°C прямогонного бензина Сумгаитского завода «Этилен-Полиэтилен». Из этой фракции путем вакуумной перегонки получены фракции с температурами

кипения 200 ÷ 300, 300 ÷ 350, 350 ÷ 400 и выше 400°C. Оценка содержания смолисто-асфальтовых веществ (САВ) в этих фракциях показала, что за исключением фракции выше 400°C, содержание САВ в них незначительно. Поэтому проводилась

очистка только этой фракции от нелюминесцирующих или обладающих слабой люминесценцией САВ.

Структурно-групповой состав ароматических углеводородов определялся по электронным спектрам поглощения. Электронные спектры регистрировались на спектрофотометре Specord UVVIS. Исследование спектров возбуждения люминесценции проводилось по методике, описанной в [11], с использованием монохроматора MOM-201 и приставки диффузного отражения (ПДО-1) с эллиптическим зеркалом, в одном фокусе которого находился образец, а в другом – катод фотоэлектронного умножителя (ФЭУ). Образцы (толщиной 0.1–1 мм, диаметром 20 мм) находились в специальном оптическом криостате, позво-

ляющем проводить измерения в интервале $-196 \div 250^\circ \text{C}$.

Свечение образцов регистрировалось с помощью ФЭУ-39А, усилителя постоянного тока и электронного потенциометра КСП-4.

Исследование ФТЛ проводилось с использованием вышеуказанной установки без монохроматора MOM-201.

Газообразные продукты фотолиза и радиолиза определялись методом газожидкостной хроматографией. Для этой цели использовался хроматограф ЛХМ-8 (колонка 3 м × 3 мм, газ-носитель – гелий, сорбент – хроматон N-AW, фр. 0.2 -0.25 мм, пропитанный SE-30).

Источником фотоизлучения служила ртутная лампа марки ПРК-2, источником γ -излучения – Co^{60} [12].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование электронных спектров поглощения фракций ТСП с температурами кипения $200 \div 300$, $300 \div 350$, $350 \div 400^\circ \text{C}$ показало, что в основном в составе этих фракций присутствуют бензольные (205 нм), нафталиновые (226 нм), антраценовые (375 нм) и тетраценовые (471 нм) углеводороды. При этом содержание этих углеводородов растет в соответствии с увеличением температуры кипения фракций. Спектр поглощения фракций ТСП выше 400°C существенно отличается от спектров относительно низкокипящих фракций. В отличие от последних, в спектре этой фракции не проявляются четкие полосы поглощения. Особенно это касается полос трех- и четырехкольчатых аценов. При этом последний образуется в следовых количествах. Эти особенности спектров фр. $> 400^\circ \text{C}$ обусловлены более сложным ее составом, связанным с наличием алкилзамещенных аценов и гетероароматических соединений.

Под действием УФ-света ртутной лампы ПРК-2 все выделенные фракции люминесцируют с различной эффективностью в соответствии с квантовым

выходом люминесценции ароматических углеводородов [1]. При этом с увеличением температуры кипения фракции, как правило, наблюдается красное смещение люминесценции. Фракции $200 \div 300$, $300 \div 350$, $350 \div 400$ и выше 400°C обладают соответственно синей, голубой, зеленой и желто-зеленой люминесценцией.

При более длительном воздействии УФ-света на полученные НЛ происходят фотохимические процессы, что приводит к изменению содержания ароматических углеводородов и эффективности их люминесценции. Эти процессы в настоящей работе изучены на примере нашедших наибольшее применение фракций люминофоров $350 \div 400$ и выше 400°C , обладающих зеленой и желто-зеленой люминесценцией.

Исследование электронных спектров поглощения указанных люминофоров показало, что после облучения их светом ртутной лампы происходит, как правило, уменьшение интенсивности длинноволновых полос и увеличение коротковолновых (рис.1).

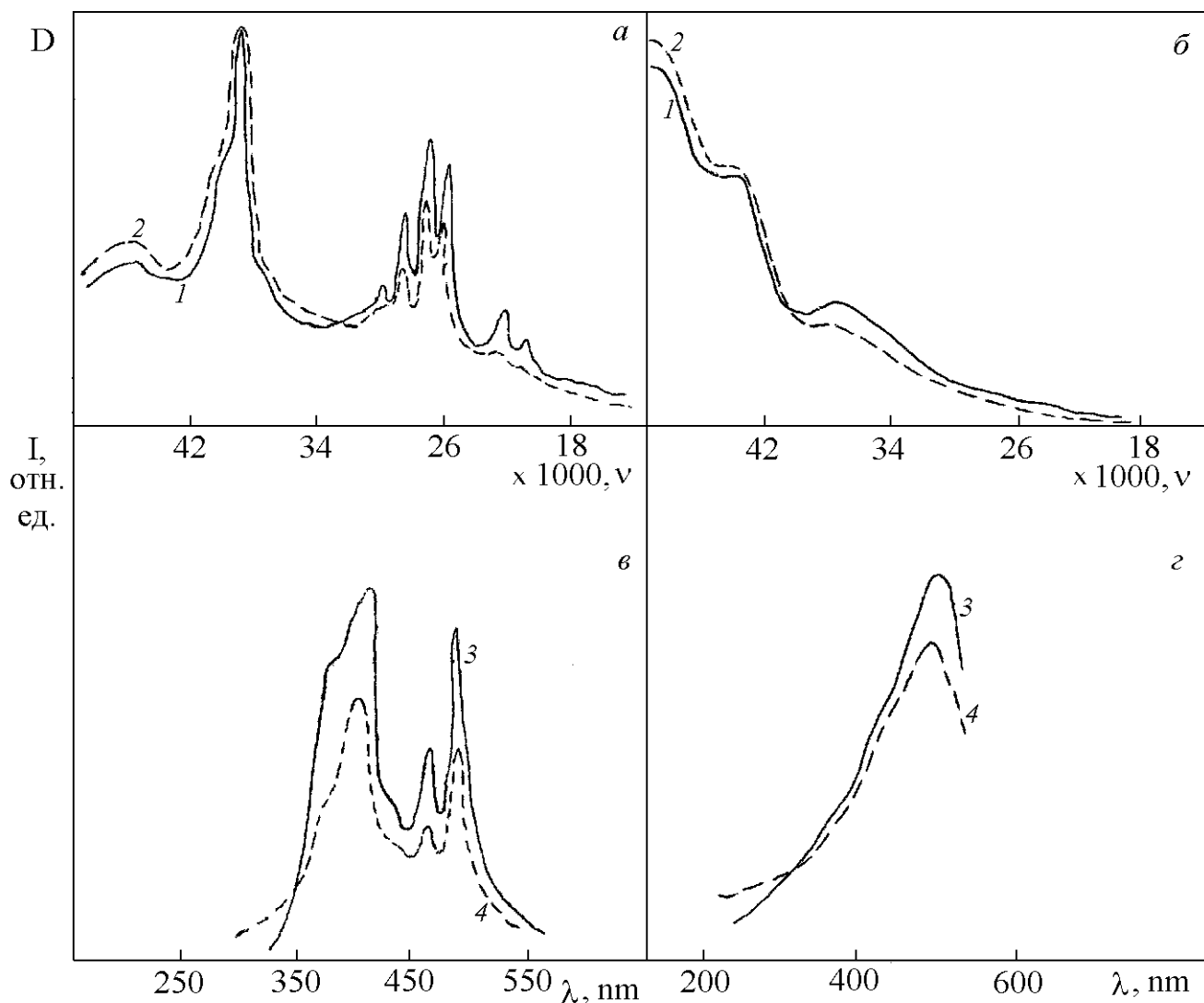


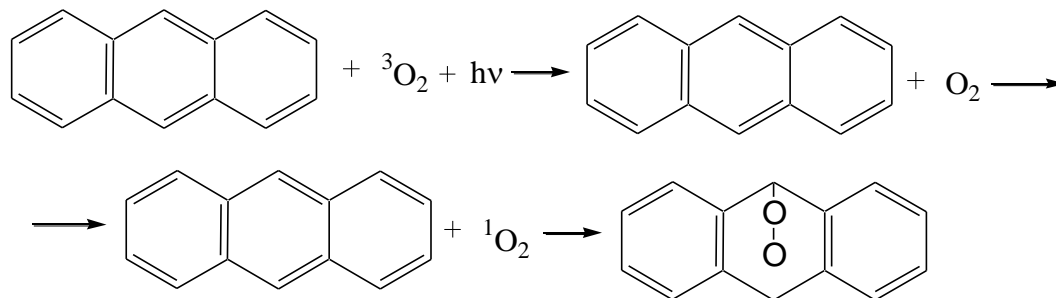
Рис.1. Электронные спектры поглощения (1а, 1в, 2а, 2в) и спектры возбуждения фотолюминесценции (3в, 3г, 4в, 4г) фракции ТСП (350-400°С) до (сплошные) и после облучения (пунктирные линии).

Учитывая, что длинноволновые полосы обусловлены более высокомолекулярными ароматическими углеводородами, следует заключить, что происходит уменьшение их концентрации.

Уменьшение концентрации ароматических углеводородов наблюдается и по методу фотолюминесценции. На рис.1 представлен спектр возбуждения люминесценции изучаемых образцов до и после фотооблучения. Как видно из спектров, отношение интенсивности длинноволновых полос к коротковолновым значительно больше, чем в электронном спектре поглощения. Это связано с сенсibilизированным характером люминесценции люминофоров, обусловленным тем, что

более высококольчатые ароматические углеводороды люминесцируют не только при непосредственном фотооблучении, но и при фотооблучении более низкомолекулярных их аналогов в результате реабсорбции их свечения. Однако, независимо от особенности этих свечений, фотооблучение, как правило, приводит к уменьшению интенсивности полос возбуждения люминесценции, связанным с уменьшением содержания относительно высококольчатых ароматических углеводородов. Эти изменения могут происходить в результате двух процессов: либо ионизации молекул ароматических углеводородов, либо превращением их в фотооксиды. Процесс ионизации мало-

вероятен, поскольку величина кванта в составе возбуждающего света ограничивается ~ 6 эВ, в то время как потенциал ионизации ароматических углеводородов превышает 7.4 эВ [14]. Таким образом,



Из этой реакции видно, что при фотооблучении антрацена образуется его эндопероксид, который содержит вместо трех ароматических ядер только два. Эти ядра изолированы друг от друга карбоциклом, содержащим кислородный мостик. Аналогичный процесс происходит и с тетраценом, однако в этом случае фотоокисление приводит к изоляции бензольного кольца от колец, принадлежащих нафталину.

Таким образом, фотооблучение приводит к уменьшению интенсивности полос поглощения антрацена и тетрацена и росту полос бензола, что наблюдается экспериментально.

Качественно такой же результат получается при облучении образцов γ -лучами. Однако при этом, наряду с уменьшением интенсивности полос поглощения ароматических углеводородов, возникают слабые полосы поглощения в более длинноволновой области спектра. Эти особенности воздействия γ -облучения связаны, с одной стороны, с уменьшением концентрации всех ароматических углеводородов, содержащихся в образце, а с другой – их ионизацией с образованием ион-радикалов.

Для выяснения особенностей фото- и радиационно-химических процессов более информативны методы фото(ФТЛ)- и радиотермолюминесценции (РТЛ), являющиеся более чувствительными, чем методы абсорбционной спектроскопии и фотолюминесценции.

более вероятно, что происходит фотоокисление ароматических углеводородов. На примере антрацена этот процесс можно представить по следующей схеме [15]:

Выше было показано, что при фотооблучении НЛ происходит превращение их ароматических углеводородов, основной причиной которого является их окисление. При этом не исключалась и вероятность ионизации этих углеводородов. Однако возможности методов абсорбционной спектроскопии и фотолюминесценции для выяснения характерных особенностей этого процесса ограничены. В то же время методы ФТЛ и РТЛ непосредственно связаны с ионизацией молекул веществ [16, 17].

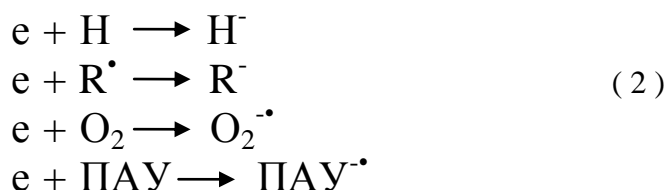
Исследование термолюминесценции люминофора (фр. $>400^\circ\text{C}$), фотооблученного при температуре жидкого азота (-196°C), показало, что после фосфоресценции продолжительностью в несколько минут наблюдается ряд низкотемпературных (при -165 , -120 , -75°C) и относительно высокотемпературных пиков (100 , 130 , 165°C) [18].

Было установлено, что низкотемпературные пики обусловлены ионизацией молекул люминофоров, а высокотемпературные – их окислением. Выявлено, что отношение интенсивности низкотемпературных пиков к высокотемпературным в среднем зависит от величины квантов возбуждающего света и растет в ряду $h\nu_{\text{лн}} < h\nu_{\text{рл}} < h\nu_{\text{аи}}$ (где индексы указывают на источники света: лн – лампа накаливания, рл – ртутная лампа, аи – алюминиевая искра).

Методом ЭПР показано [19, 20], что при облучении НЛ ртутной лампой при (-196°C) генерируются следующие частицы:

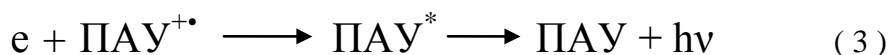
электроны (e), H, R• (алкильный радикал), ПАУ+•. Из-за положительного сродства образованных радикалов, ПАУ и

молекулярного кислорода O₂ (растворенного в люминофоре) к электрону можно допустить образование следующих ионов:



Из всех генерированных во многих органических соединениях частиц при воздействии света и ионизирующих излучений самым нестабильным является физически стабилизированный электрон

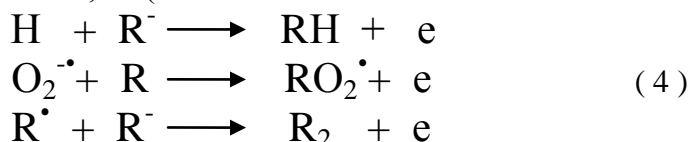
[15]. Поэтому можно считать, что фосфоресценция наблюдаемого после фотооблучения НЛ связана с рекомбинацией электронов с ПАУ+• :



Об этом свидетельствует: во-первых, то, что цвет фосфоресценции совпадает с цветом фотолюминесценции образцов; во-вторых – после прекращения фосфоресценции по спектрам ЭПР не наблюдается стабилизированный электрон.

Сопоставление положений низкотемпературных максимумов ФТЛ с областью гибели свободных радикалов H, R• (алкиль-

ный радикал), O₂^{•-} и электронов, обнаруженных методом ЭПР [20], позволили выявить их происхождение. Пики при -165, -120, -75°С находятся соответственно в области гибели H, O₂^{•-}, R•. Поэтому можно допустить, что формирование этих пиков обусловлено следующими реакциями:



Свечение в области всех обнаруженных пиков с одинаковым спектральным составом происходит при рекомбинации электронов, выделенных по реакциям (4), с ароматическими углеводородами (реакция 3).

Таким образом, на основе приведенных выше экспериментальных данных по низкотемпературной ФТЛ можно заключить, что они носят рекомбинационный бимолекулярный характер.

Как уже было отмечено выше, при нагреве фотооблученных НЛ выше их температуры застывания обнаруживается ряд пиков свечения (100, 130, 165° С). Эти свечения нельзя связать с ионами и радикалами, генерированными при фотооблучении, поскольку все они рекомбинируют с образованием стабиль-

ных молекул. Необходимым условием возникновения высокотемпературных пиков является наличие растворенного O₂ в НЛ, поэтому их следует отнести к фотохемилюминесценции.

Учитывая то, что основными компонентами НЛ пиролизного происхождения являются ароматические и алкенилароматические углеводороды, пики при 130 и 165°С можно отнести к их окислению [21]. Третий пик (при 100°С), вероятно, связан с распадом алкильных тетраоксидов (ROOOOR), которые возникают в процессе нагрева облученных образцов при рекомбинации RO₂[•].

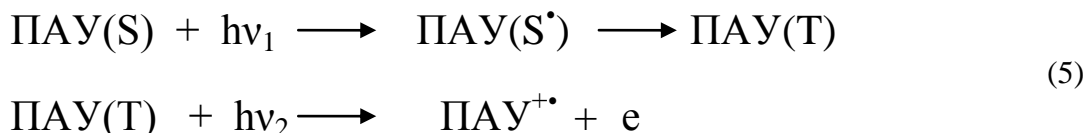
Таким образом, механизм высокотемпературной ФТЛ существенно отличается от низкотемпературной и связан с распадом

фотооксидов, образованных при фотооблучении (-196°C) и нагреве НЛ.

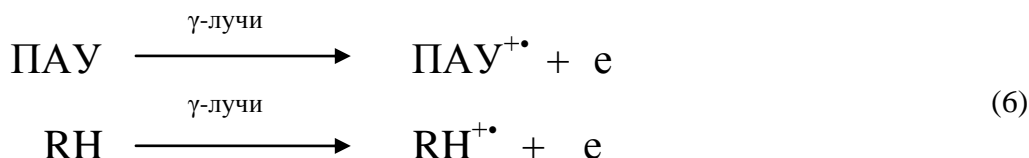
Термолюминесценция облученных γ -лучами (-196°C) НЛ существенно отличается от фотооблученных. Во-первых, при этом сильно возрастает отношение интенсивности низкотемпературных пиков к высокотемпературным; во-вторых, возникает новый пик в области застывания НЛ.

Эти особенности РТЛ связаны с большой ионизирующей способностью γ -лучей по сравнению с ультрафиолетовым светом ртутной лампы.

При воздействии на НЛ УФ-света происходит ионизация только их ароматических углеводородов, протекающая по двухфотонному механизму по следующей схеме:

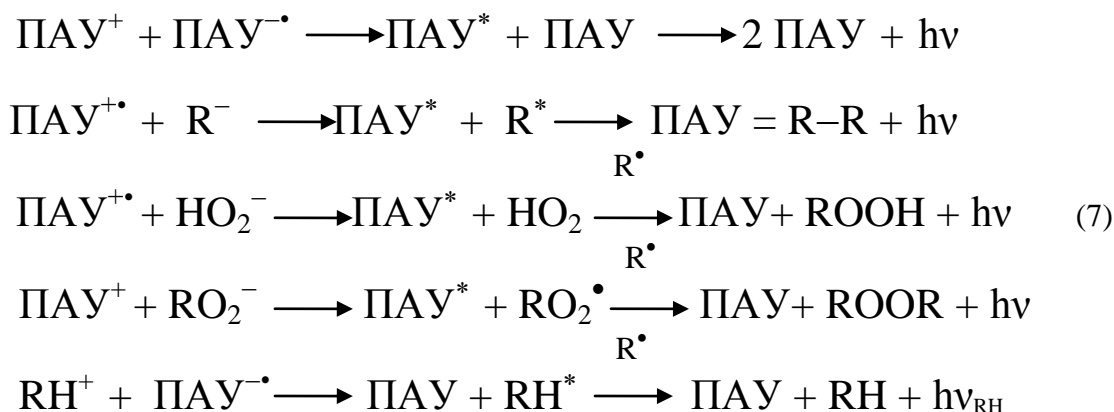


В то время как при облучении образцов γ -лучами происходит ионизация как ароматических, так и других (RH) компонентов:



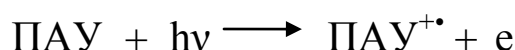
Увеличение концентрации ионов при γ -облучении способствует не только усилению интенсивности низкотемпературных пиков, связанных с реакциями (4),

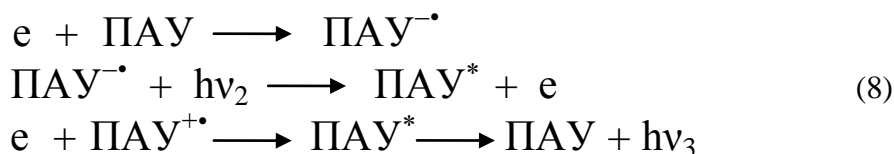
но и формированию нового пика в области температур застывания НЛ, обусловленных реакциями:



Из реакций (7) видно, что основной причиной возникновения пика при температуре застывания (46°C) НЛ является наличие в них генерированных при облучении ионов ПАУ. Последние образуются, хотя и с меньшей эффективностью, и при фотооблучении, однако

при этом не возникает этот пик. Одной из основных причин этого явления может быть высвечивающее действие возбуждающего света [22], которое приводит к уменьшению концентрации как анион- так и катион-радикалов ПАУ по следующей схеме:





Таким образом, нейтрализация ион-радикалов ПАУ, в отличие от схемы (7), происходит не путем их непосредственной рекомбинации в точке замерзания, а путем оптического отбеливания электронов анион-радикалов ПАУ^{•-} в процессе фотооблучения НЛ при -196°С и их миграции рекомбинации с катион-радикалами ПАУ^{•+}.

Дополнительным аргументом в пользу рекомбинационного характера пиков РТЛ (при -165, -120, -75° С) могут служить результаты, полученные по влиянию оптического отбеливания на РТЛ. Известно [7], что при воздействии ионизирующего излучения на химическое соединение в отличие от фотовоздействия не происходит их высвечивающего действия. Поэтому соотношение интенсивности пиков РТЛ при прочих равных условиях отражает соотношение концентрации ионов и радикалов, обуславливающих эти пики. В этом случае влияние оптического «отбеливания» на РТЛ не

только указывает на рекомбинационный характер определенных пиков РТЛ, но и на характер изменения их интенсивности. Из рис.2 видно, что в основном оптическое «отбеливание» влияет на низкотемпературные пики РТЛ и пик в области точки застывания НЛ (при 46°С) и уменьшает их интенсивность. При этом более ощутимое влияние наблюдается в случае водородного пика и при 46°С, что связано с большим сродством к электрону Н и катион-радикалов ПАУ. Как и следовало ожидать, влияние оптического «отбеливания» на высокотемпературные максимумы РТЛ незначительно, что связано со значительно меньшим сродством к электрону стабильных молекул (тетраоксидов, ПАУ и олефинов) по сравнению с радикалами Н, О₂, R[•], ПАУ^{•+}.

Особенности фото- и радиационно-химических процессов в НЛ проявляются не только по электронным спектрам поглощения, фотолюминесценции, ФТЛ и РТЛ,

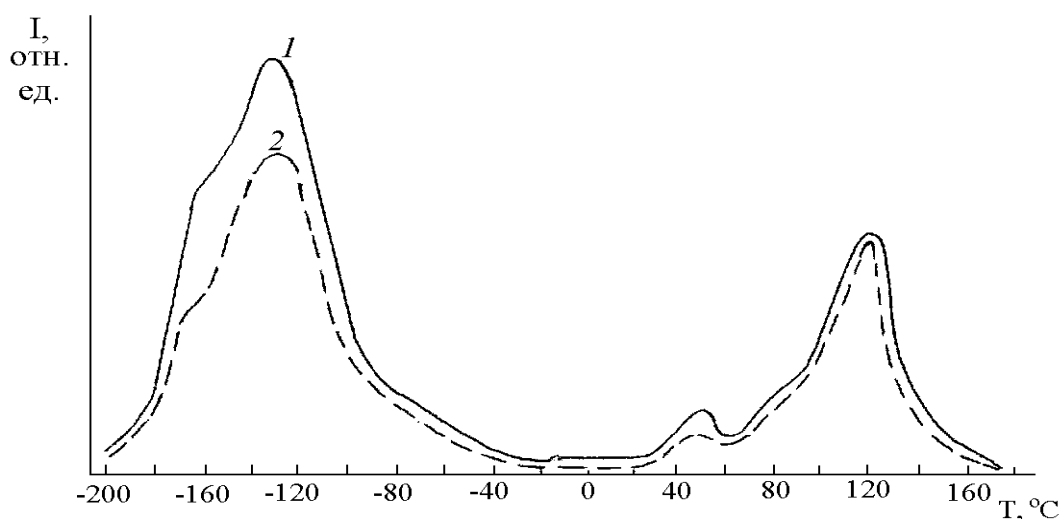


Рис.2. Кривые радиотермолуминесценции люминофоров, полученных из фракции ТСП (>400°С) до (1) и после оптического отбеливания (2)

но и в составе газообразных продуктов фотолиза и радиолиза.

газожидкостной хроматографии было показано, что в продуктах фотолиза НЛ

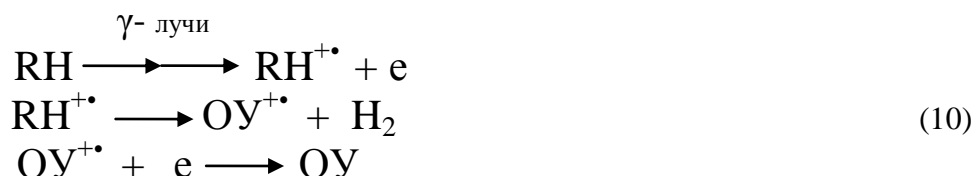
обнаруживаются H_2 , CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 , CO , CO_2 , CH_2O , а в продуктах радиолита (после γ -облучения) кроме этих продуктов образуются также $CH_2 = CH_2$ и $CH_3 - CH = CH_2$. Образование H_2 и низкомолекулярных алканов в продуктах фотолиза может происходить только при распаде фотовозбужденных алканов (RH^*). Однако использованными в настоящей работе

источниками света практически невозможно привести их в возбужденное состояние, для которого нужны кванты света с энергией более 6 эВ. Поэтому следует допустить, что фотовозбуждение RH носит сенсibilизированный характер. В качестве сенсibilизатора выступают ПАУ :



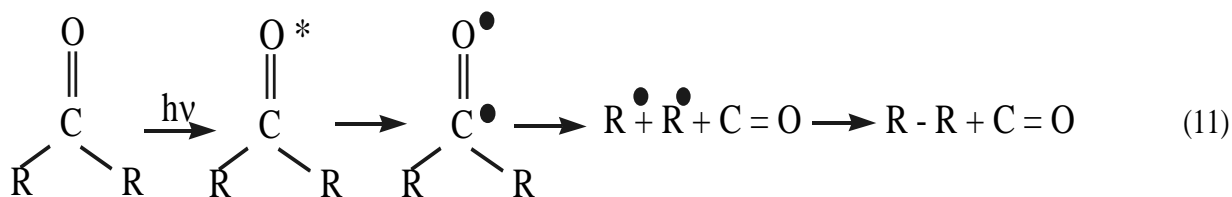
Хотя по этой реакции могут образоваться различные по молярной массе алканы, однако в газовую фазу переходят только более низкомолекулярные их представители. Образование последних и H_2 из ароматических углеводородов и их алкил- и алкенилзамещенных не представляется возможным, так как энергия их возбуждения меньше, чем энергия разрыва связи $C - H$ и $C - R$ [14].

Образование низкомолекулярных газобразных алкенов можно понять, если учесть, что для их образования необходимо не возбуждение молекул алканов (RH), а их ионизация с образованием катион-радикалов $RH^{+\bullet}$. Однако последние нестабильны и стабилизация их происходит путем ион-радикальных реакций, в результате которых происходит их дегидрирование с образованием олефиновых углеводородов (OY):



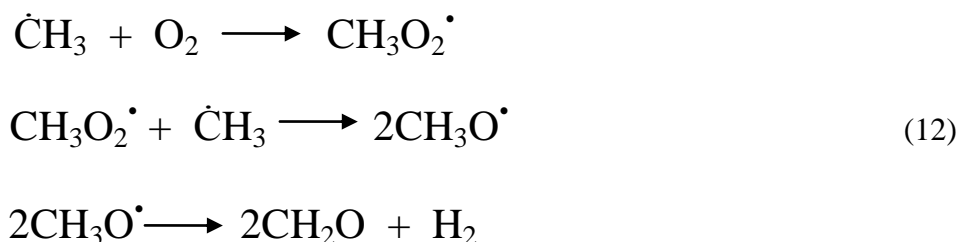
Кислородсодержащие соединения CO , CO_2 , образованные как при фотолизе, так и при радиолите НЛ, вероятно, связаны с

возбуждением кетонов, возникающих при окислении олефинов:



Учитывая наличие H , CH_3 и CO в облученных образцах, образование фор-

мальдегида можно представить в результате следующих реакций:



Результаты проведенных исследований по фото- и радиационно-химическим процессам в НЛ пиролизного происхождения показывают, что эти процессы имеют как общий характер, так и специфические особенности. В тех случаях, когда при фотовоздействии происходит ионизация молекул НЛ, фото- и радиационно-химические процессы по эффективности отличаются только в количественном отношении. Это происходит в результате двухфотонного поглощения молекул, что приводит к их ионизации. В этом случае фото- и γ -облучение приводит к уменьшению содержания ПАУ и генерации их катион-радикалов. Однако в условиях фотооблучения, использованных в данной работе, ионизация молекул насыщенных углеводородов и олефинов не происходит, что связано с их относительно

большим потенциалом ионизации (> 9 эВ). Вместе с тем при данных условиях фотооблучения происходит переход этих молекул в возбужденное состояние. Происходит это сенсibilизировано путем передачи энергии от высоковозбужденных состояний ПАУ. Таким образом, при фотовозбуждении насыщенных углеводородов и олефинов происходит генерация только возбужденных молекул, в то время как при γ -облучении – ионов и возбужденных молекул. Это отражается качественно как на природе газообразных продуктов, так и на возникновении дополнительного по сравнению с ФТЛ пика РТЛ, связанного с рекомбинацией ион-радикалов ПАУ между собой и катион-радикалов РН с соответствующими анионами (реакция 7).

ЛИТЕРАТУРА

1. Красовицкий Б.М., Болотин Б.М. Органические люминофоры. М.: Химия. 1984. 335с.
2. Люминофор «Нориол – А». Технические условия ТУ 88 ГССР 01- 78. НС.
3. Мамедов А. П. Азерб. нефтяное хоз-во. 1991. № 9-10. с.64.
4. Беренц А.Д., Воль-Энштейн А.Б., Мухина Т.Н., Аврех Г. Л. Переработка жидких продуктов пиролиза. М.: 1985. 212 с.
5. Калверт Дж., Питтс Дж. Фотохимия. М.: Мир. 1968. 671 с.
6. Введение в фотохимию органических соединений (под редакцией Беккера Г.О.) Л.: Химия. 1976. 380 с.
7. Кричевский Г.Е. Фотохимические превращения красителей и светостабилизация окрашенных материалов. М.: Химия. 1986. 248 с.
8. Пикаев А.К. Радиационная химия и технология на рубеже веков. //Химия высоких энергий 2001. Т.35. №6. С.248.
9. Плотников В.Г., Смирнов В.А., Алфимов М.В. //Химия высоких энергий. 2007. Т.41. №3. С.166.
10. Демкин В.К., Локтев В.Г., Трошкин С.В. и др. //Химия высоких энергий. 2003. Т.37. №7. С.442.
11. Салманова Ч.К., Мусаев Дж.Дж., Джафарова Р.А. и др. //Химия высоких энергий. 2009. Т.443. №5. С.465.
12. Мамедов А.Н., Гамбарова К.А., Джафарова Р.А. //Процессы нефтехимии и нефтепереработки. 2005. №2(18). С.23.
13. Клар Э. Полициклические углеводороды. Т.1. М.: Химия. 1971. С.454.
14. ГурвичЛ.В., Караченцев Г.В., Кондратьев В.Н. и др. Энергия разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону. М.: Наука. 1974. 351с.
15. Теренин А.Н. Фотоника молекул красителей. Л.: Наука. 1967. 716 с.
16. Никольский В.Г., Точин В.А., Бубен Н.Я. //Физика твердого тела. 1963. Т5. С.2248.
17. Кулешов И.В., Никольский В.Г. Радиотермомлюминесценция полимеров. М.: Химия. 1991. 125с.
18. Мамедов А.П., Джафарова Р.А., Гамбарова К.А. //Процессы нефтехимии и нефтепереработки. 2004. №2(17). С.3.

19. Mamedov A.P., Nadjafova M.A., Sulaymanova M.G. //Нефтехимия. 1993. Т.33. №1. С.46.
20. Mamedov A.P., Nadjafova M.A., Salmanova Ch.K. //Нефтехимия. 1996. Т.36. №2. С.187.
21. Mamedov A.P., Rustamov M. I. //Processes of petrochemistry and oil refining .2002. №3(10).p.47.
22. Коробейникова В.Н., Казакова В.П., Алиев Р.С. и др. //Высокомолек. соед. 1979.Т.А16.№ 12.с. 2717.

***PİROLİZ MƏNŞƏLİ LÜMINOFORLARDA FOTO- VƏ RADİASIYA-KİMYƏVİ
PROSESLƏR***

A.N.Məmmədov

Elektron-udma spektroskopiya, lüminesensiya, foto- və radiotermolüminesensiya və xromatografiya metodlarının tətbiqi ilə piroliz mənşəli lüminoforlarda baş verən foto- və radiasiya-kimyəvi proseslər tədqiq olunmuşdur. Bu proseslərin səciyyəvi qanunauyğunluqları müzakirə olunmuşdur.

***PHOTO- AND RADIATION –CHEMICAL PROCESSES IN PETROLEUM
LUMINOPHORES OF PYROLYSIS ORIGIN***

A.N.Mamedov

Using methods of electronic absorption spectrum, luminescence, photo- and radiothermo-luminescence and chromatography, photo- and radiation-chemical processes in petroleum luminophores of pyrolysis origin have been studied. Common and distinctive features of the processes above have discussed.