

## Изучение воздействия УФ излучения на смолы и асфальтеновые фракции сырой нефти методом ИК спектроскопии

© Т.С. Идрисов, М.А. Курбанов, У.А. Кулиева

Институт радиационных проблем НАНА,  
AZ1143 Баку, Азербайджан

e-mail: tariel.idrisov@mail.ru, m\_gurbanov@mail.ru, ulviyegulieva13@gmail.com

Поступило в редакцию 28.02.2020 г.

В окончательной редакции 11.08.2020 г.

Принято к публикации 14.08.2020 г.

Исследована фотохимическая стойкость смол и асфальтенов при их фотолизе под действием излучения ртутной лампы методом ИК спектроскопии. Установлено, что воздействие УФ света приводит к изменению интенсивности полос поглощения в спектре в диапазоне  $400\text{--}3400\text{ см}^{-1}$ . Наблюдаемые закономерности объяснены на основе передачи энергии возбуждения от молекул полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) к молекулам алканов. Исходя из значений коэффициента экстинкции и относительной концентрации ПАУ в сырой нефти вычислены доли поглощения энергии УФ света молекулами индивидуальных компонентов ПАУ.

**Ключевые слова:** смолы, фотохимическое разложение, асфальтены, ИК спектр.

DOI: 10.21883/OS.2020.12.50336.77-20

### Введение

В ряде работ показана возможность передачи энергии возбуждения от молекул смолисто-асфальтеновых веществ к молекулам парафиновых углеводородов при облучении УФ светом [1–3]. Исследования фотолиза продуктов каталитического крекинга показали, что данные соединения легко подвергаются воздействию солнечного света, и при этом резко изменяется концентрация свободных радикалов в смолисто-асфальтеновых веществах. Асфальтены и смолы поглощают излучение в более широком диапазоне (от 200 до 550 nm), захватывая значительную долю энергии солнечного излучения. Исследован механизм фотолиза в алифатических спиртах и жидких парафинах, который инициирован фотосенсибилизацией асфальтенов и смол. По спектрам ЭПР установлено интенсивное образование спиртовых и углеводородных радикалов, а также атомов водорода при низкой температуре (77 K). Предполагается, что при низких температурах в реакциях фотосенсибилизации и разложении органических соединений могут участвовать возбуждённые состояния компонентов высокомолекулярных соединений (ВМС), время жизни которых составляет несколько секунд. Длительное время жизни допускает возможность поглощения второго кванта света и перехода сенсибилизатора на более высокий возбуждённый уровень. Подобный механизм увеличения квантового выхода возможен для более высоких температур при использовании источников излучения большой интенсивности в импульсном режиме облучения. Поскольку сырая нефть представляет собой смесь различных фракций, понимание механизма фотохимических превращений, в том числе под действием солнечного

света, весьма затруднено. Поэтому актуальным представляется изучение кинетики изменения соответствующих параметров под действием УФ света в нефтяных фракциях, которые являются относительно простой смесью углеводородов [4].

Цель настоящей работы — изучение воздействия УФ излучения на смолы и асфальтеновые фракции нефти методом ИК спектроскопии.

### Экспериментальная часть

Использована сырая нефть из Дубандинского нефтяного терминала с плотностью 866 ( $20^\circ\text{C}$ ), 867 ( $25^\circ\text{C}$ ) и  $864\text{ kg/m}^3$  ( $37.8^\circ\text{C}$ ), кинематической вязкостью, сСТ (18.147 ( $25^\circ\text{C}$ ), 11.342 ( $37.8^\circ\text{C}$ ), 7.56 ( $50^\circ\text{C}$ )) и коэффициентами преломления 1.478 (масляная фракция), 1.5101 (асфальтены) и 1.508 (смола).

Выделение нефтяных фракций проведено по стандарту ГОСТ 11858. Образец нефти тщательно перемешивается в течение 5 min. Затем в колбу с образцом добавляется нормальный гексан (1:5), и перемешивание продолжается дополнительно 1 h. Далее образец сохраняется в темноте при комнатной температуре в течение 24 h для выделения асфальтена. Затем раствор отфильтровывают с помощью плотной фильтровальной бумаги и промывают *n*-гептаном. Состав осадка состоит из карбенкарбида и асфальтена. Углеводороды и смола остаются в фильтре.

Для определения асфальтеновой фракции к осадку добавляют бензол (1:5), и после перемешивания в течение 1 h смесь сохраняется в темноте. Затем смесь пропускают через фильтровальную бумагу, фильтровальную бумагу промывают бензолом. Таким образом, карбен-

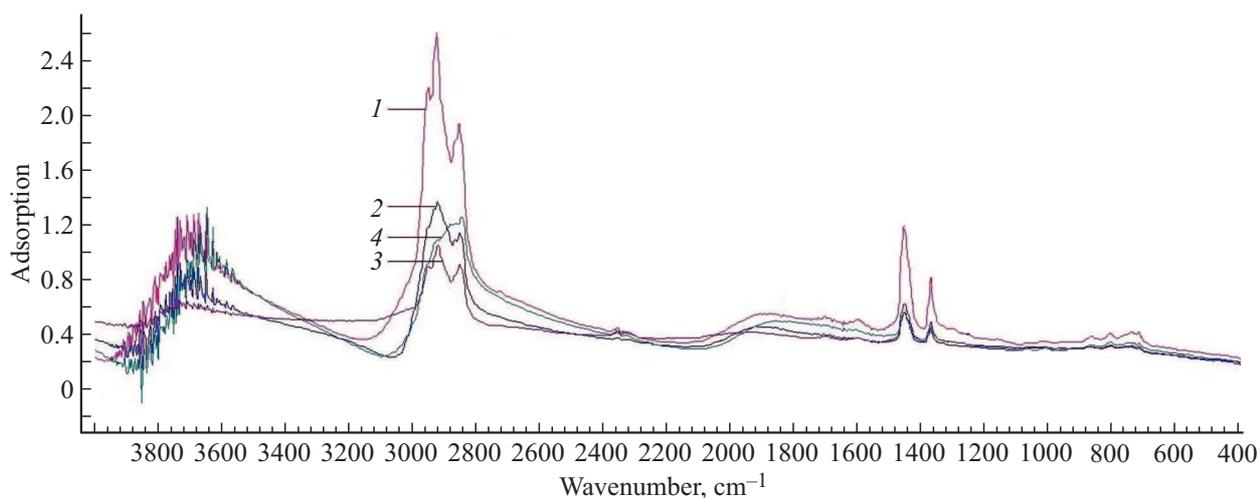


Рис. 1. ИК спектры образцов смолы при разных временах облучения: 1 — исходный, 2 — 20, 3 — 60, 4 — 90 min.

карбид остается в осадке, а асфальтены переходят в раствор бензола.

Для определения масляной фракции на фильтр добавляют силикагель (4:1) и перемешивают в течение 2 h. Затем фильтрат фильтруют через фильтровальную бумагу и промывают н-гептаном. Таким образом, масло остается в фильтрате, а смола переходит в силикагель.

Для определения фракции смолы в силикагель добавляется смесь спирт:бензол (1:4). В колбу добавляют адсорбент и смесь спирт:бензол в соотношении 1:5 и перемешивают в течение 2 h. Затем смесь выдерживают в темном месте в течение 24 h, после чего смесь фильтруют через фильтровальную бумагу и промывают смесью спирт:бензол. Количество асфальтена в исследуемом образце масла составляло 1.4%, содержание масляной фракции составляло 52%, а смолы — 37.5%.

Процесс фотолиза проводили в статических условиях при комнатной температуре в кварцевой ячейке с шириной 2 mm и объемом 850  $\mu\text{l}$ , используя полный спектр ртутной лампы ПРК-4. Для исключения нагрева ячейки она охлаждалась потоком воздуха. Интенсивность излучения измеряли по образованию СО из ацетона, она составляла  $\Phi = 2 \cdot 10^{15}$  photon/s в условиях экспериментов.

Излучение лампы состоит из резонансных линий: 546.1 (71.75%), 435.8 (62.4%), 404.7 (35.9%), 365.0 (100%), 312.6 (68.0%), 302.2 (31.2%), 296.7 (14.3%), 280.4 (10.3%), 265.2 (23.4%), 253.7 (26.1%) и 248.3 nm (10.5%).

ИК спектры снимали на ИК спектрометре Varian-640 в области 400–3400  $\text{cm}^{-1}$ .

## Обсуждение результатов

ИК спектры образцов смолы и асфальтенов при разных временах УФ облучения приведены на рис. 1, 2.

Как видно из рис. 1, в образцах смолы наиболее сильное изменение полос наблюдается в областях

2800–3000, 1800–2000 и 1350–1500  $\text{cm}^{-1}$ , где интенсивности пиков уменьшаются под действием облучения УФ света. В области 650–900  $\text{cm}^{-1}$  наблюдаются слабые пики интенсивности, которые также уменьшаются под действием облучения УФ света. Кроме того, после 90 min облучения пики, соответствующие 2928  $\text{cm}^{-1}$  и приблизительно 2970  $\text{cm}^{-1}$ , исчезают, или в этом случае эти пики складываются, по-видимому, из-за смещения относительно друг друга.

К полосам поглощения, наблюдаемым во фракциях нефти, относятся колебания связей С–Н в насыщенных (700–800, 1380, 1470, 2800–3000  $\text{cm}^{-1}$ ) и ароматических (700–900, 3050  $\text{cm}^{-1}$ ) структурах, связей С=C в ароматических ядрах (1610  $\text{cm}^{-1}$ ), групп С=C (1680, 1710  $\text{cm}^{-1}$ ), связей С–О и О–Н в эфирах, спиртах и фенолах (1050, 1150, 1230  $\text{cm}^{-1}$ ) и групп О–Н, участвующих в образовании водородных связей (3000–3500  $\text{cm}^{-1}$ ) [7].

Как видно из рис. 1, интенсивность пиков, соответствующих колебаниям связей С–Н в насыщенных углеводородах, претерпевает заметное изменение.

На рис. 2 приведены ИК спектры образцов асфальтена при разных временах облучения.

Из сравнения соответствующего спектра для смолы можно сделать вывод об аналогичной зависимости интенсивности полос поглощения от времени облучения для обеих фракций нефти. Незначительный рост интенсивности полос поглощения может быть связан с процессом ускорения конденсации при больших временах облучения, что требует дальнейшего исследования.

Как показано в работе [2], молекулы ПАУ имеют триплетные возбужденные уровни (3.5 eV), и в случае наличия двухквантовых процессов энергия, поглощенная молекулами ПАУ, может быть передана молекулам алканов, что приводит к уменьшению соответствующих полос алканов, наблюдаемых в ИК спектрах облученных образцов.

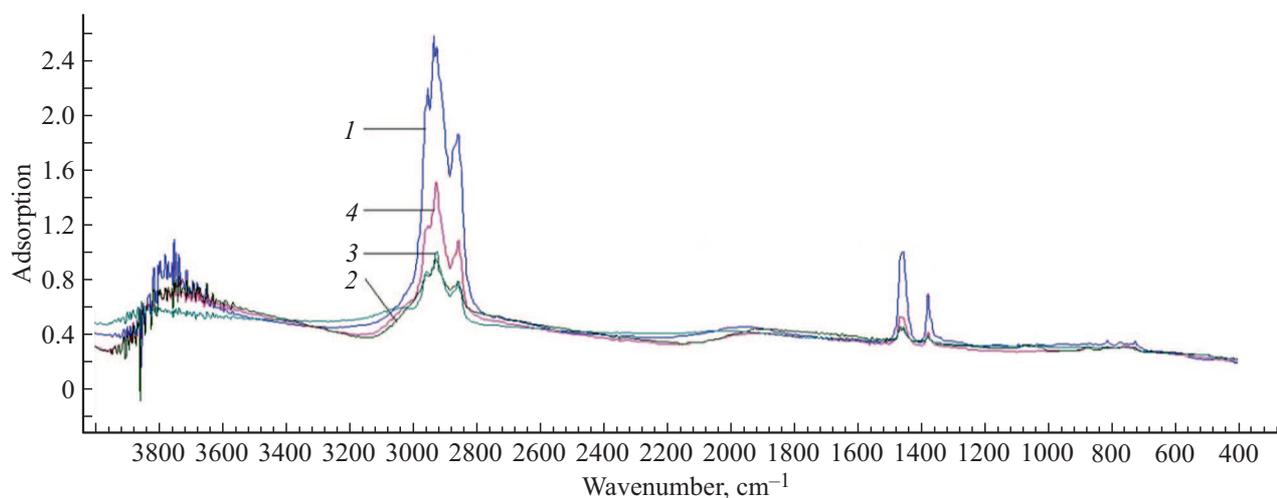


Рис. 2. ИК спектры образцов асфальтена при разных временах облучения: 1 — исходный, 2 — 20, 3 — 60, 4 — 90 min.

$\lambda_{\max}$  и коэффициенты экстинкции ПАУ

ПАУ	Количество колец (ароматические+ неароматические)	Длина волны, nm	$\epsilon, l \cdot \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$	$\Delta J/J_0$
Аценафтен	3 (2+1)	289	7.500	0.060
Аценафтилен	3 (2+1)	322	10.000	0.589
Антрацен	3 (3)	357	6.400	0.025
Бензо [a] антрацен	4 (4)	286	83.300	0.391
Бензо [a] пирен	5 (5)	295	53.500	0.257
Бензо [b] флуорантен	5 (4+1)	300	37,100	0.208
Бензо [g, h, i] перилен	6 (6)	299	53.400	0.035
Бензо [k] флуорантен	5 (4+1)	307	55.800	0.458
Хризен	4 (4)	268	106.000	0.516
Дибензо [a, h] антрацен	5 (5)	294	110.200	0.944
Флуорантен	4 (3+1)	286	27.600	0.281
Флуорен	3 (2+1)	263	22.700	0.944
Индено [1,2,3-с, d] пирен	6 (5+1)	302	31.200	0.005
Нафталин	2 (2)	275	5.700	0.033
Фенантрен	3 (3)	252	63.000	0.670
Пирен	4 (4)	333	48.300	0.690

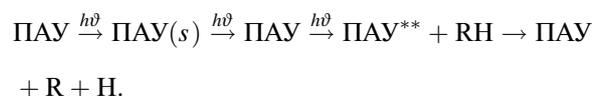
В этой области спектра насыщенные углеводороды не поглощают этих квантов, поэтому естественно предположить их сенсibilизированное разложение путем передачи электронного возбуждения от ароматических и полиароматических соединений. На рис. 3 приведены спектры поглощения нафталина, фенантрена, пирена, флуорантена, флуорена и аценафтена, которые указывают на эффективные поглощения молекулами УФ света [5,6].

В таблице приведены  $\lambda_{\max}$  и коэффициент экстинкции ПАУ [5].

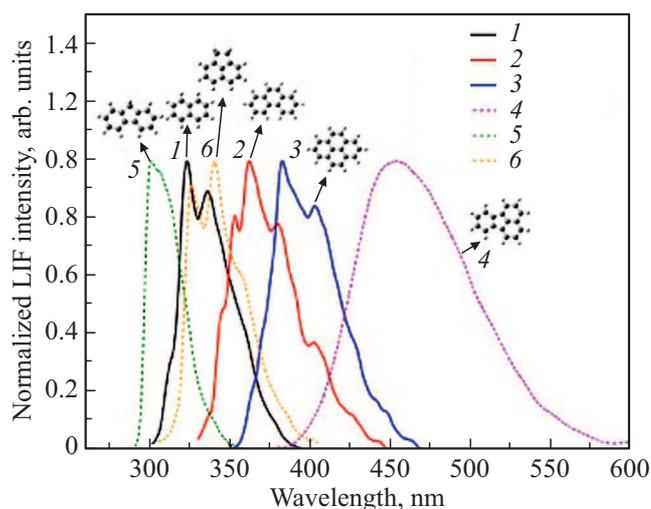
Как видно из таблицы, за исключением фенантрена, молекулы остальных ПАУ эффективно поглощают в области излучения использованной лампы. Зная коэффициент экстинкции и концентрации компонентов ПАУ, на основе закона Ламберта–Бера ( $\frac{\Delta J}{J_0} = 1 - e^{-\epsilon c l}$ ;  $\Delta J$  —

поглощенная доля энергии,  $J_0$  — падающий поток,  $c$  — концентрация (mol/l),  $\epsilon$  — коэффициент экстинкции (l/mol·cm),  $l$  — ширина кюветы) рассчитали относительные доли поглощенного молекулами излучения, которые приведены таблице.

Фотолитическое разложение алканов происходит за счет передачи энергии возбуждения от молекул ПАУ:



В пользу предложенного механизма свидетельствует обнаружение углеводородных радикалов при облучении УФ светом смол [3].



**Рис. 3.** Спектры поглощения: нафталин (1), фенантрен (2), пирен (3), флуорантен (4), флуорен (5) и аценафтен (6).

## Закключение

В настоящей работе было установлено, что интенсивность полос поглощения, соответствующих нормальным парафинам, уменьшается с ростом времени облучения. Наблюдаемые закономерности объясняются передачей энергии возбуждения от молекул ПАУ к молекулам алканов. На основе коэффициентов экстинкции и относительной концентрации ПАУ в сырой нефти вычислены доли поглощенной энергии УФ света молекулами индивидуальных компонентов ПАУ.

## Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] Салманова Ч.К. Фотоокисление компонентов тяжелых нефтяных остатков и их антиокислительные свойства. Автореф. докт. дис. 02.00.13, 02.00.04. Баку, 2011. 46 с.
- [2] Наджафова М.А. Сенсibilизированная генерация свободных радикалов и их гибель при фотооблучении тяжелых нефтяных остатков. Автореф. докт. дис. 02.00.13; 02.00.04. Баку, 2008. 268 с.
- [3] Джафарова Р.А. Фотофизические и фотохимические процессы в нефтяных люминофорах. Автореф. Баку, 2005. 47 с.
- [4] Руденко М.Ф., Сурков М.И., Савенкова И.В. // Вестник АГТУ. 2008. № 6 (47). С. 148–151.
- [5] Zhang Y., Wang L., Peng L., Li Y., Zhan R., Huang Z., He Lin. // Appl. Phys. B. 2019. P. 5.
- [6] Thomas O., Brogat M. // UV-Visible Spectrophotometry of Water and Wastewater. Second Edition. 2017. Chapter 3. P. 118.
- [7] Самедова Ф.И., Мир-Бабаев М.Ф. // Высокомолекулярные гетероатомные соединения нефтей Азербайджана. Баку, 1992. С. 7.