

УДК 537.633.9:665.733

**УСТАНОВКА СЕЛЕКТИВНОЙ МОДИФИКАЦИИ УГЛЕВОДОРОДНЫХ
ПРОДУКТОВ МЕТОДОМ ИМПУЛЬСНЫХ ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫХ
ИЗЛУЧЕНИЙ**

**SYSTEM FOR PETROLEUM PRODUCTS SELECTIVE MODIFICATION
BASED ON PULSED ELECTROMAGNETIC RADIATION**

Борминский С.А., Скворцов Б.В., Солнцева А.В., Боранбаев М.С.
ФГБОУ ВПО «Самарский государственный аэрокосмический университет имени
акад. С.П. Королева (национальный исследовательский университет)»
г. Самара, Российская Федерация

S.A. Borminsky, B.V. Skvortcov, A.V. Solntceva, M.S. Boranbaev
FSBEI of HPE "Samara State Aerospace University", Samara, Russian the Federation
e-mail: b80@mail.ru

Аннотация. В статье рассматриваются теоретические основы селективной модификации жидких нефтепродуктов с помощью электромагнитного воздействия на частотах ядерного магнитного резонанса. Модификация среды электромагнитным методом основана на энергетическом взаимодействии молекулы с излучением. При совпадении частоты генератора с частотой ядерного магнитного резонанса возможен процесс изомеризации с меньшими энергетическими затратами, по сравнению с классической термической обработкой. Если подобрать частоту электромагнитного сигнала в реакторе таким образом, чтобы она была резонансной для конкретной молекулы многокомпонентной смеси, то можно целенаправленно изменять и получать нужные свойства нефтепродукта практически без отходов производства.

Описывается общее устройство установки модификации нефтепродуктов. Установка состоит из диэлектрической емкости с обрабатываемым нефтепродуктом, вокруг которой размещены источники ортогональных постоянного и переменного магнитных полей, что является необходимым для создания ядерного магнитного резонанса. На выходе резервуара устанавливается поточный анализатор, обеспечивающий непрерывный контроль качества готового продукта на выходе. Также приводится устройство основного генератора, включающего в себя генератор ортогональных постоянного и переменного электромагнитных полей. Описывается алгоритм функционирования устройства, позволяющий на основе данных, получаемых с амплитудных и фазовых детекторов оперативно подстраивать частоту электромагнитного излучения под частоту ядерного магнитного резонанса.

Разработанная схема позволяет получить установку с максимальными функциональными возможностями для поиска эффекта ядерного магнитного

резонанса в веществе и использовании данного эффекта для изомеризации нефтепродуктов. В настоящее время на полученной установке проводятся эксперименты, направленные на улучшение качества бензинов и дизельных топлив.

Abstract. The work describes theoretical foundations of selective petroleum products modification based on electromagnetic effects in the field of nuclear magnetic resonance. Product electromagnetic modification implicates radiation-to-molecular energy interaction. When oscillator frequency coincides with frequency of nuclear magnetic resonance, isomerization process is possible with less energy consumption, compared to classical heating treatment. Electromagnetic wave frequency in reactor is supposed to be tuned to a chosen specific molecule's frequency in the premix; thus property of petroleum products can be modified according to parameters desired. Thereof industrial wastage can be substantially reduced.

The article presents general construction of petroleum products modification system. The system consists of a dielectric tank, containing oil products to be treated. The tank is surrounded by orthogonal AC and DC magnetic field generators. This scheme is essential for nuclear magnetic resonance creation. Tank outlet is supplied with a stream analyzer, which allows to perform running quality control of treated petroleum products. Also, main generator construction is described. The work employs orthogonal AC and DC magnetic field generator. Further on, special functioning algorithms are described. On the basis of data obtained from amplitude and phase detectors, these algorithms allow to promptly adjust electromagnetic radiation frequency to this of nuclear magnetic resonance.

Thus, the setup, developed by constructors, provides possibility to make the best use of nuclear magnetic resonance effect. At present, experiment are being performed, aimed to improve petroleum and diesel oil products quality.

Ключевые слова: селективная модификация, электромагнитные излучения, нефтепродукты, ядерно-магнитный резонанс (ЯМР), гибридные орбитали, цифровое оборудование, микроконтроллеры, теплота сгорания.

Key words: selective modification, electromagnetic radiation, petroleum products, nuclear magnetic resonance (NMR), hybrid orbitals, digital equipment, microcontrollers, heat of combustion.

Создание новых высокоэффективных систем производства топлив из органического сырья является одной из приоритетных задач современной науки и техники. В настоящее время большинство нефтехимических предприятий для получения и улучшения товарных нефтепродуктов используют процесс каталитического крекинга, для чего требуется применение высоких температур и давлений, что делает данный метод энергозатратным. Существуют разработки, связанные с модификацией нефтепродуктов методами электрической, магнитной,

электромагнитной, оптической, и радиационной обработки нефтепродуктов [1]. Однако ни один из них не приводит к требуемым результатам по улучшению основных показателей качества, в частности, детонационной стойкости, теплоты сгорания, температуры воспламенения. Это связано с тем, что воздействие излучения производится на интегральный состав продукта, что изменяет все его показатели качества, в том числе не только в лучшую сторону. При этом режимы технологических установок подбираются эмпирическим путем, не имеют достаточного теоретического обоснования, и, как правило, сочетаются с другими видами физико-химической обработки топлива, что в итоге не приводит к рентабельности по критерию качество/энергозатраты.

В предлагаемой разработке впервые используется идея селективной модификации нефтепродукта, сущность которой заключается в том, чтобы импульсом электромагнитного излучения разорвать любую связь в любой молекуле и, тем самым, получить практически неограниченный ассортимент свободных радикалов, способных создавать новые молекулы. Если подобрать частоту электромагнитного сигнала в реакторе таким образом, чтобы она была резонансной для конкретной молекулы многокомпонентной смеси, то можно целенаправленно изменять и получать нужные свойства нефтепродукта практически без отходов производства.

Модификация среды электромагнитным методом основана на энергетическом взаимодействии молекулы с излучением. Молекула углеводородной среды представляется в виде шаров разной массы, соответствующих атомам и пружин различной жесткости, соответствующих химическим связям. При этом различают два основных типа колебаний молекул: валентные, при которых расстояние между атомами уменьшается или увеличивается, но атомы остаются на оси валентной связи, и деформационные, при которых атомы отходят от оси валентной связи. Частота валентного колебания связана с массами двух атомов, входящих в связь и силовой постоянной следующим образом:

$$\omega = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{K(M_1 + M_2)}{M_1 M_2}} \quad (1)$$

где M_1, M_2 – массы взаимодействующих атомов, [кг],

K – силовая постоянная связи, [н/м].

Несколько другой механизм модификации углеводородной молекулы имеет место при помещении углеводородного продукта в постоянное магнитное поле. В этом случае в среде создаются условия для возникновения ядерного магнитного резонанса (ЯМР) [2]. ЯМР возникает как результат поглощения радиочастотного излучения веществом, находящимся в магнитном поле. Спектроскопия ЯМР позволяет различить атомы водорода в молекуле, находящиеся в различном химическом окружении. Основное уравнение, определяющее частоту ядерного магнитного резонанса, имеет вид:

$$\omega = \frac{\gamma}{2\pi} H_0, \quad (2)$$

где γ – гиромагнитное отношение, характеризующее данный вид ядер.

Оно находится из уравнения:

$$\gamma = \frac{2\pi}{hI}, \quad (3)$$

где μ – магнитный момент ядра, значение которого можно найти в справочниках по физике.

Это соотношение является основным уравнением ядерного магнитного резонанса. Таким образом, для создания ядерного магнитного резонанса необходимо поместить образец в сильное однородное магнитное поле H_0 и подействовать на него излучением с частотой ω , удовлетворяющей уравнению (3). При этих условиях будут происходить переходы с одного ядерного магнитного уровня на другой. Вероятность переходов на верхний и на нижний уровни одинакова.

Ядерный магнитный резонанс обычно используют только для анализа химического состава органических соединений, в том числе и нефтепродуктов [2]. Однако явление ЯМР целесообразно применять для электромагнитной модификации нефтепродуктов. Поглощая квантованную порцию электромагнитного сигнала, ядро атома изменяет магнитный спин на противоположный. Изменение спина ядра неизбежно приведет к синхронному изменению спина собственного электрона атома водорода. Это связано с тем, что происходит взаимодействие спина атомного ядра с магнитным полем электрона. Таким образом два электрона, находящиеся на гибридных орбиталях, соединяющих атомы углерода и водорода, станут несовместимы по спину. В данном месте молекулярная связь разорвется. Молекула на некоторое время превратится в два активных радикала, которая в процессе хаотического движения может найти электрон нужного спина, чтобы превратиться в молекулу такого же химического состава, но другой структуры. Для примера приведем ЯМР – спектр н – гексана (рисунок 1), который помогает найти нужные частоты при модификации нефтепродукта. Спектр получен с помощью программы RIO-DB [3]. Анализ графиков показывает, на каких частотах реагирует каждая молекулярная группа гексана.

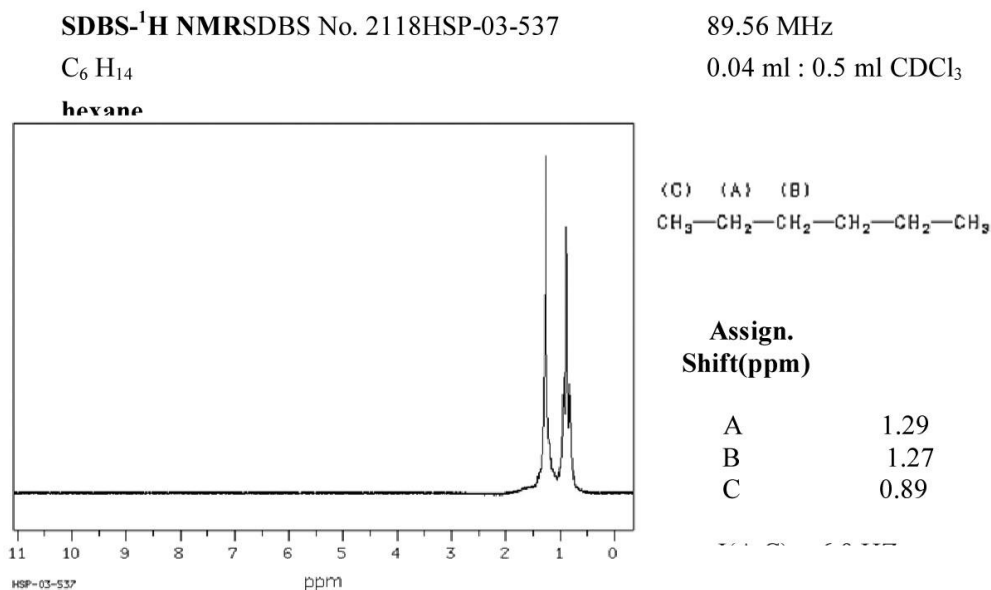


Рисунок 1. ЯМР–спектр н–гексана

Реальные частоты, на которых имеет место резонанс, определяются по формуле:

$$\omega = \omega_0(1 + 10^{-6} \delta) \quad (4)$$

Для приведённого графика $\omega_0 = 89,56 \cdot 10^6$ Гц. Из графика на рисунке 1 хорошо видно, что каждая радикальная составляющая молекулы отзывается на определённой частоте. Например, для разрушения молекулы гексана в точке связей CH₂ – CH₂ (A – B) необходимо приложить поле с частотой $\omega = 89560114$ Гц. Для того, чтобы оторвать крайний радикал CH₃ (A-C) необходимо приложить поле с частотой $\omega = 89560179$ Гц. Задача формирования и удержания такой частоты с точностью ± 5 Гц технически довольно сложна, но решается с применением новейшего генераторного оборудования с цифровым управлением.

Модификация есть динамический процесс, состоящий из двух этапов, первый из которых, разрыв молекулы в месте C₂ – C₃. В этот момент молекула превращается в два, взаимодействующих радикала, R₁ = CH₃CH₂ и R₂ = CH₂CH₂CH₂CH₃, которые в процессе хаотического движения могут переклестнуться освободившимися орбиталями углерода с орбиталями водорода, спины которых позволяют это сделать. Длительность этого процесса составляет наносекунды, управлять которой трудно, но возможно. Методы управления процессом рекомбинации свободных радикалов выходят за рамки данной статьи.

Любая модификация среды связана с изменением структуры молекул определённой группы компонентов, входящих в состав нефтепродукта. Принцип модификации состоит в том, чтобы электромагнитным сигналом, достаточным для изменения структуры молекул в заданном объеме, изменить показатели качества углеводородного топлива. Импульсом электромагнитного излучения можно разорвать любую связь в любой молекуле и тем самым получить, в

частности, практически неограниченный ассортимент свободных радикалов. Если подобрать частоту электромагнитного сигнала в реакторе таким образом, чтобы она была резонансной для конкретной молекулы многокомпонентной смеси, то можно целенаправленно изменять и получать нужные свойства нефтепродукта практически без отходов производства. Например, гексан (C_6H_{14}), один из компонентов бензина, имеющий октановое число 24,8, путем электромагнитной модификации можно превратить в изогексан, который также является компонентом бензина и имеет ту же химическую формулу, но другую структуру и октановое число 91,8.

Также подобным методом можно воздействовать на нормальные алканы: гептан (C_7H_{16}), октан (C_8H_{18}), с низкими октановыми числами и получать изомеры: 2,2,3 – триметилбутан (триптан) с октановым числом 103,2; 2,2,4 триметилпентан (изооктан) с октановым числом 100. Возможна также модификация молекулы в сторону ухудшения показателей качества.

На рисунке 2 приведена структурная схема установки модификации нефтепродуктов. Для модификации исходный продукт из резервуара 4 подается насосом 3 во внутреннюю полость реактора 2, в котором с помощью генератора 1 и электрических элементов реактора создается переменное электромагнитное поле, воздействующее на обрабатываемый продукт.

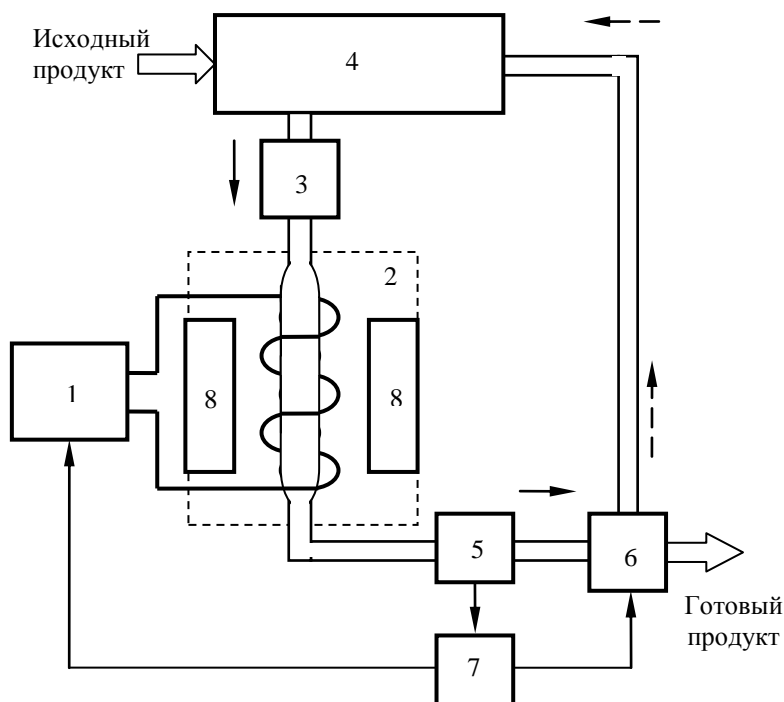


Рисунок 2. Структурная схема установки модификации нефтепродуктов:
 1 – генератор переменного тока; 2 – реактор; 3 – насос; 4 – резервуар с исходным продуктом; 5 – поточный анализатор; 6 – переключающий клапан;
 7 – блок управления; 8 – полюса постоянного магнита

Частота и интенсивность генератора 1 первоначально устанавливается по справочным данным для модификации нужной группы компонентов, определяющих требуемые показатели качества углеводородного топлива. В результате протекания через реактор топливо модифицируется по какому либо показателю (например, октановому числу), при этом поточным анализатором 5 ведётся непрерывный оперативный контроль требуемого показателя качества. Если в результате модификации по данным оперативного контроля анализатора 5, требуемое значение показателя качества не достигается, то блок управления 7 выдает сигнал на генератор 1, который изменяет частоту и интенсивность электромагнитного поля в реакторе 2 таким образом, чтобы воздействие на продукт, по заданному показателю качества, было максимальным и в дальнейшем стабилизировалось на заданном уровне. Если показатель качества удовлетворяет требуемому значению, то переключающий клапан 6 открывает канал выхода готового продукта. Если показатель качества модифицированного продукта по данным анализатора 5 не соответствует заданному значению, то блок управления переключает клапан 6, закрывает выход готового продукта. Модифицированный продукт недостаточного качества переливается обратно в ёмкость с исходным продуктом. Таким образом, продукт циркулирует по замкнутому кругу до тех пор, пока вся система в процессе автоподстройки не выйдет на требуемый режим модификации по частоте и интенсивности.

Новизна предлагаемого способа заключается в том, что модификация происходит селективно, то есть автоматически подбираются параметры электромагнитного сигнала таким образом, чтобы в многокомпонентной углеводородной смеси произошли структурные изменения только тех компонентов, которые определяют свойства по заданному показателю качества. Это определяет высокую эффективность производственного процесса, отсутствие отходов и минимальное энергопотребление, связанное с отсутствием нагрева продукта и с использованием резонансных эффектов физико-химических процессов в веществе.

Рассмотрим подробнее устройство генератора. Процесс электромагнитной модификации осложняется несколькими факторами. С одной стороны, ядерный магнитный резонанс требует подбора частоты излучения с точностью порядка 10^{-7} [4-6], что требует применение прецизионных генераторов. Другим условием является получение равномерного высокостабильного постоянного магнитного поля, для чего необходимо использовать специальные схемы управления магнитом. Авторами была разработана принципиальная электрическая схема технологической установки модификации на основе эффекта ядерного магнитного резонанса, решающие поставленные задачи. Схема должна состоять из двух частей: формирователя постоянного магнитного поля и источника переменного электромагнитного поля. Для достижения постоянного магнитного поля, с напряженностью 1,4Тл, необходимо применить мощный электромагнит с сердечником из специальной трансформаторной стали с высоким уровнем

магнитного насыщения. Переменное поле в емкости с нефтепродуктом целесообразно получать с помощью индуктора.

Разработанная функциональная схема приведена на рисунке 3. Основным управляющим элементом схемы является главный микроконтроллер установки. Микроконтроллер обеспечивает интерфейс с пользователем и общее управление установкой, а также получение данных с АЦП, обработку полученных данных.

Установка может функционировать в двух режимах. В ручном режиме оператор установки задает частоту и амплитуду электромагнитного воздействия на нефтепродукт. В автоматическом режиме установка исследует нефтепродукт в рабочем диапазоне частот, выбирает одну из частот резонанса, после чего производит требуемое воздействие. При этом в ходе работы постоянно происходит поиск резонансной частоты в веществе и изменение текущей частоты генератора в сторону резонанса. Таким образом, установка имеет две петли обратной связи: первая петля контролирует точную настройку на резонанс, вторая петля на основе поточного анализатора (блок 5 на рисунке 2) отслеживает качество готового продукта.

Основными данными для поиска резонансной частоты являются напряжение генератора, ток в индукторе и разность фаз между напряжением и током в индукторе. Для измерения тока и фазы используется специальный высокочастотный шунт. На основе полученных данных о напряжениях и фазах производится автоматическое регулирование, в частности подстройка амплитуды и частоты на выходе генератора, аварийное ограничение тока в случае короткого замыкания. Частота генератора может быть задана, как вручную, так и найдена в автоматическом режиме. При этом критерием поиска является максимум поглощения, которое возникает в веществе. При увеличении поглощения возрастает ток и меняется разность фаз, что фиксируется программным обеспечением микроконтроллера.

Формирование требуемого сигнала осуществляется с помощью задающего генератора - синтезатора частот. Управляемый усилитель увеличивает выходную мощность до необходимого значения, при этом коэффициент усиления задается микроконтроллером.

Измерение напряжения переменного высокочастотного сигнала производится классическим методом – с помощью детектора и схемы фильтрации. Напряжение измеряется сразу на выходе генератора и после шунтирующего резистора. Также оба напряжения подаются на фазовый детектор (на рисунке обведен пунктиром), который определяет сдвиг фаз.

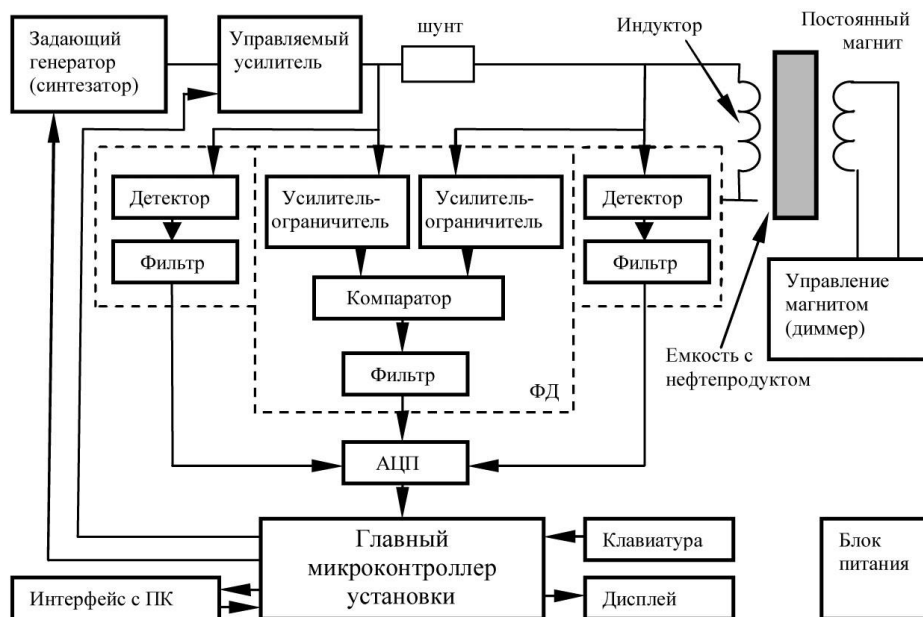


Рисунок 3. Функциональная схема установки модификации

В качестве главного микроконтроллера установки был выбран 32-х разрядный ARM контроллер AT91SAM7 с тактовой частотой 48 МГц. Данный контроллер зарекомендовал себя в различных системах управления благодаря высокому быстродействию и большому количеству различной периферии. В качестве задающего генератора применена микросхема прямого синтеза AD9584. Данная микросхема с помощью цифрового синтезатора и ЦАП формирует выходной сигнал в диапазоне 10Гц – 100МГц с шагом 0,01Гц. Необходимо отметить, что для получения высокостабильного сигнала в качестве опорного генератора данной микросхемы нужно применять прецизионные задающие генераторы. В данной разработке применяется генератор ГК-115, точность данного генератора составляет $\pm 1,0 \times 10^{-9}$ в сутки и $\pm 0,5 \times 10^{-7}$ за год эксплуатации.

Управляемый усилитель построен на пяти каскадах, выходной каскад выполнен на полевых транзисторах BLF177. Усилитель является широкополосным, максимальная рабочая полоса частот составляет 5-100МГц, максимальная мощность - до 200Вт. В полосе частот 40-100МГц при выходной мощности 150Вт КПД составляет более 40%.

Фазовый детектор выполнен по цифровой схеме на быстродействующей логике, что упрощает его настройку. В качестве АЦП используется встроенный в микроконтроллер преобразователь, имеющий 10 разрядов точности и обеспечивающий свыше 350 000 преобразований в секунду.

Разработанная схема позволяет получить установку с максимальными функциональными возможностями для поиска эффекта ядерного магнитного резонанса в веществе и использовании данного эффекта для изомеризации нефтепродуктов. В настоящее время на полученной установке проводятся эксперименты, направленные на улучшение качества бензинов и дизельных топлив.

Выводы

Использование эффекта ядерного магнитного резонанса при электромагнитной модификации топлив поможет снизить энергетические затраты и количество отходов производства. Новизна предлагаемого способа заключается в том, что модификация происходит селективно таким образом, чтобы в многокомпонентной углеводородной смеси произошли структурные изменения только тех компонентов, которые определяют свойства по заданному показателю качества. В настоящее время авторами проводятся эксперименты на разработанной установке по улучшению показателей качества бензинов и дизельных топлив.

Исследования выполнены при поддержке Министерства образования и науки РФ.

Список используемых источников

1. Скворцов Б.В., Борминский С.А., Солнцева А.В. Теоретические предпосылки электромагнитной селективной модификации нефтепродуктов на частотах ядерного магнитного резонанса // Изв. Самарского науч. центра Российской академии наук 2012. Т. 14, №6. С.198-205.
2. Калабин Г.А., Каницкая Л.В., Кушнарев Д.Ф. Количественная спектроскопия ЯМР природного органического сырья и продуктов его переработки. М.: Химия, 2000. 408 с.
3. RIO-DB. База данных исследований – 2001 [Электронный ресурс]. Дата обновления: 11.01.2013. – URL: <http://riodb.ibase.aist.go.jp/> (дата обращения 20.01.2013).
4. Борминский, С.А., Скворцов Б.В., Солнцева А.В. Методы измерений количественных и качественных характеристик жидких энергоносителей. Самара: изд-во СНЦ РАН, 2012. 222 с.
5. Скворцов Б.В., Борминский С.А. Импульсные методы измерений количества и качества жидких углеводородных топлив. Самара: изд-во СНЦ РАН, 2010. 220 с.
6. Нифантьев И.Э. Практический курс спектроскопии ЯМР. М.: изд-во МГУ, 2006. 200 с.
7. Борминский С.А. Скворцов Б.В. Установка ядерно-магнитной селективной модификации жидких энергоносителей // Молодые ученые – ускорению научно-технического прогресса в XXI веке: сб. науч. тр. / II Всероссийской науч.-техн. конф. Ижевск, 2013. С. 1291-1295.

References

1. Skvortcov, B.V., Borminsky S.A., Solntceva A.V. Teoreticheskie predposylki jelektromagnitnoj selektivnoj modifikacii nefteproduktov na chastotah jadernogo magnitnogo rezonansa Izvestija Samarskogo nauchnogo centra Rossijskoj akademii nauk, 2012 T. 14, №6, С. 198-205 [in russian].
2. Kalabin, G.A., Kanickaja L.V., Kushnarev D.F. Kolichestvennaja spektroskopija JaMR prirodnogo organicheskogo syr'ja i produktov ego pererabotki M.: Himija, 2000. 408 s. [in russian].
3. RIO-DB. Baza dannyh issledovanij – 2001 [Jelektronnyj resurs]. Data obnovlenija: 11.09.2013. – URL: <http://riodb.ibase.aist.go.jp/> (data obrashhenija 20.01.2013).
4. Borminsky, S.A. Skvortcov B.V., Solntceva A.V., Metody izmerenij kolichestvennyh i kachestvennyh harakteristik zhidkih jenergonositelej. Samara: Izd-tvo SNC RAN, 2012. 222 s. [in russian].
5. Skvortcov B.V., Borminsky S.A. Impul'snye metody izmerenij kolichestva i kachestva zhidkih uglevodorodnyh topliv. Samara: Izd-tvo SNC RAN, 2010. 220 s. [in russian].
6. Nifant'ev, I.Je. Prakticheskij kurs spektroskopii JaMR. Moskva. izd-tvo MGU, 2006. 200 s. [in russian].
7. Borminsky S.A., Skvortcov B.V. Ustanovka jaderno-magnitnoj selektivnoj modifikacii zhidkih jenergonositelej. Sb. Nauch. Tr. II Vserossijskoj nauchno-tehnicheskoi konferencii «Molodye uchenye – uskoreniju nauchno-tehnicheskogo progressa v XXI veke». Izhevsk, 2013. s. 1291-1295 [in russian].

Сведения об авторах

Information about the authors

Борминский С.А., канд. техн. наук, доцент кафедры электротехники ФГБОУ ВПО СГАУ, г. Самара, Российская Федерация

S. Borminsky, Candidate of Technical Sciences, Docent of the Chair of Electrical Engineering FSBEI of HPE SSAU, Samara, the Russian Federation

Скворцов Б.В., д-р техн. наук, профессор кафедры электротехники ФГБОУ ВПО СГАУ, г. Самара, Российская Федерация

B. Skvortcov, Doctor of Technical Sciences, Professor of the Chair of Electrical Engineering FSBEI of HPE SSAU, Samara, the Russian Federation

Солнцева А.В., аспирант кафедры электротехники ФГБОУ ВПО СГАУ, г. Самара, Российская Федерация

A. Solntceva, Post-Graduate Student of the Chair of Electrical Engineering FSBEI of HPE SSAU, Samara, the Russian Federation

Боранбаев М.С., лаборант кафедры электротехники ФГБОУ ВПО СГАУ, г.
Самара, Российская Федерация
M. Boranbaev, Laboratory Technician of the Chair of Electrical Engineering
FSBEI of HPE SSAU, Samara, the Russian Federation
e-mail: b80@mail.ru