

УДК 537.633.9:665.733

## ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ПРЕДПОСЫЛКИ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОЙ СЕЛЕКТИВНОЙ МОДИФИКАЦИИ НЕФТЕПРОДУКТОВ НА ЧАСТОТАХ ЯДЕРНОГО МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА

© 2012 Б.В Сквиорцов, С.А., Борминский А.В. Солнцева, Д.П. Шаталов

Самарский государственный аэрокосмический университет имени академика С.П.Королева  
(национальный исследовательский университет)

Поступила в редакцию 17.12.2012

В статье рассматриваются теоретические основы селективной модификации нефтепродуктов с помощью электромагнитного воздействия. При совпадении частоты генератора с частотой ядерного магнитного резонанса возможен процесс изомеризации с меньшими энергетическими затратами по сравнению с классической термической обработкой.

Ключевые слова: модификация, селективность, углеводородное топливо, нефтепродукт, ядерный магнитный резонанс

Задачи энергосбережения требуют создания новых высокоэффективных систем производства топлив из органического сырья. В статье предлагается способ повышения энергоэффективности объектов нефтепереработки, позволяющий повысить качество нефтепродуктов при минимальных энергозатратах и отходах производства. 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 описания, и, как правило, сочетаются с другими видами физико-химической обработки топлива, что в итоге не приводит к рентабельности по критерию качество/энергозатраты.

В предлагаемом способе впервые предлагается идея селективной модификации нефтепродукта, сущность которой заключается в следую-

*Сквиорцов Борис Владимирович, доктор технических наук, профессор, научный руководитель НИЛ «Аналитические приборы и системы». E-mail: aps@ssau.ru*

*Борминский Сергей Анатольевич, кандидат технических наук, старший научный сотрудник НИЛ «Аналитические приборы и системы». E-mail: b80@mail.ru*

*Солнцева Александра Валерьевна, аспирант, инженер НИЛ «Аналитические приборы и системы». E-mail: als063@mail.ru*

*Шаталов Дмитрий Петрович, инженер НИЛ «Аналитические приборы и системы». E-mail: aps@ssau.ru*

щем. Показатели качества нефтепродукта (плотность, вязкость, детонационная стойкость, испаряемость, температура вспышки и др.) определяются компонентным химическим составом и структурой молекул в химическом составе. 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, 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. Возможность практической реализации таких методов связана с развитием нанотехнологий, появлением на рынке управляемого высокочастотного радиооборудования, способного с высокой точностью задавать и удерживать требуемые частоты излучения. В отличие от классических методов модификации, связанных с компаундированием и термообработкой продукта, предлагаемый метод позволит путем селективного изменения структуры молекул отдельных компонентов нефтепродукта изменять его показатели качества, в частности октановое число бензинов. Наиболее наглядно предлагаемый способ модификации иллюстрируется на примере изомеризации пентан – гек-

сановых фракций, которые наиболее широко представлены в углеводородных топливах. Проиллюстрируем цели и задачи модификации на примере гексана.

Гексан (н-гексан)  $C_6H_{14}$  – один из важнейших компонентов нефтепродуктов. Это насыщенный углеводород, относящийся к классу алканов. н-Гексан содержится в бензиновых фракциях нефтей и газовых конденсатов. При риформинге этих фракций он изомеризуется в изогексаны и дегидроциклизуется в бензол. В составе пентан-гексановой или гексановой фракции бензина н-гексан изомеризуется в изогексаны при 100-450°C и давлении водорода 1,5-5,0 МПа в зависимости от типа катализатора. Гексан - растворитель и жидкость в низкотемпературных состояниях, изогексаны-высокооктановые компоненты моторных топлив. Структура и схематическое изображение н-гексана на плоскости чертежа имеет вид (рис. 1).

Пунктирное изображение связи атомов водорода с атомами углерода говорит о том, что атом водорода в пространстве находится не в плоскости чертежа.

Молекулы углерода находятся в одной плоскости (плоскости листа) и связаны между собой и атомами водорода через гибридные  $sp^3$  орбитали простыми  $\sigma$  – связями. При этом на каждой  $sp^3$  – орбитали находится по одному электрону. Эти электроны участвуют в образовании связей С – С и С - Н образуя в пространстве валентные углы 109,50 [2].

Гексан имеет пять изомеров, показанные в табл. 1. Гексан и все его изомеры являются устойчивыми жидкостями с температурами кипения от 50 до 70 °С. Октановые числа приведены по исследовательскому методу.

Высокие октановые числа изомеров как раз и

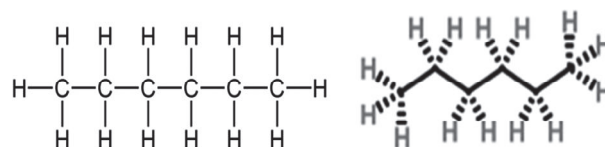
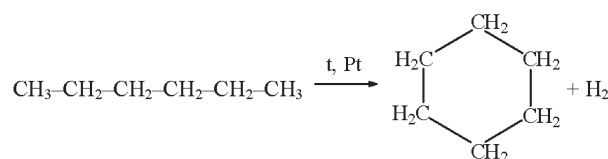


Рис 1. Структура и схематическое изображение н-гексана

являются целью модификации (изомеризации) н – гексана.

В классических технологиях гексан превращается в цикло-гексан при нагревании в присутствии катализатора Pt с выделением молекулы водорода:



При нагревании в присутствии катализатора циклогексан может превратиться в бензол с выделением трёх молекул водорода. Теоретически все указанные превращения можно провести электромагнитным воздействием на исходную молекулу н-гексана. Для этого необходимо производить разрыв углеродных связей в нужном месте. При этом известно, что при нагревании разрыв цепи н- гексана на участках  $C_2- C_3- C_4$  преобладает над разрывом в местах  $C_1-C_2$  или  $C_5 - C_6$ . На рис. 2 приведена схему перекрытий гибридных орбиталей электронов молекулы н-гексана. Схема условна, так как изображает всё в одной плоскости, хотя орбитали распределены в трёх координатах.

Здесь чёрными точками показаны атомы углерода, вокруг которых лепестками упрощённо

Таблица 1. Изомеры н-гексана

№	Название	Размер	Структура	Октановое число (иссл.)
1	н-Гексан	$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$ (А) (Б) (В) (Г) (Д) (Е)		24,8
2	2-Метилпентан (изогексан)	$CH_3CH(CH_3)CH_2CH_2CH_3$		73,4
3	3-Метилпентан	$CH_3CH_2CH(CH_3)CH_2CH_3$		
4	2,3-Диметилбутан (диизопропил)	$CH_3CH(CH_3)CH(CH_3)CH_3$		104
5	2,2-Диметилбутан (неогексан)	$CH_3C(CH_3)_2CH_2CH_3$		91,8

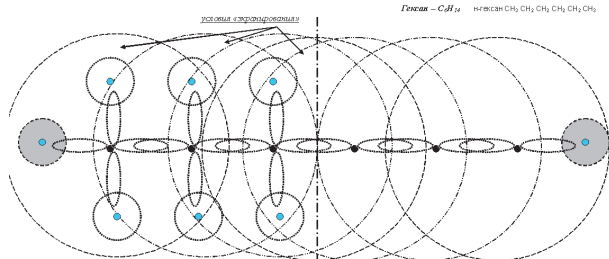


Рис. 2. Схема перекрытий орбиталей n-гексана

показаны четыре  $sp^3$  - гибридные орбитали, которые пересекаются между собой (по горизонтали) и с  $s$  – орбиталями водорода, атомы которого показаны светлой точкой. На каждой орбитали один электрон. Электроны на орбиталях не показаны, но подразумеваются. Спины каждого из пересекающихся электронов противоположны. В результате перекрытия орбиталей электроны как бы обобществляются. В результате на оболочке каждого атома водорода оказывается два электрона с противоположными спинами, а на внешней оболочке каждого атома углерода – восемь (октет) электронов. Притяжение атомов друг к другу вследствие усиления перекрывания атомных орбиталей уравнивается расталкиванием атомов при взаимодействии однополюсных зарядов между ядрами. Так как силы отталкивания между ядрами углерода в середине структурной цепочки больше, чем по краям (атом углерода раздвигается на две стороны), то энергия связи между ними меньше. Это объясняет предпочтительность (облегченность) разрыва средних связей между атомами углерода, чем крайних.

Каждый атом углерода является условным центром сферы, внутри которой крутится основная масса электронов, участвующих в образовании химических связей. Поэтому плотность электронов, окружающих внутренние атомы в молекуле больше, чем плотность электронов на внешних атомах молекулы.

Сущность модификации состоит в том, чтобы электромагнитным сигналом разорвать одну из средних связей и создать условия для соединения разорванных орбиталей в нужном месте молекулы. Например, сформировать молекулу неогексана (см. табл. 1)

Энергия связи конкретной пары атомов, скажем C–H, зависит от того, в какую молекулу она входит. Но изменения этой энергии при переходе от одной молекулы к другой обычно не очень велики. Это подтверждает предположение о том, что связывающие электронные пары локализованы между атомами. Если сравнить между собой энергии связи C–H во многих молекулах, то среднее значение окажется равным 413 кДж/моль, что не слишком отличается от значения 415 кДж/моль, вычисленного по данным для молекулы  $C_6H_6$ .

В [2] указаны средние значения энергий некоторых связей, присутствующих в молекулах нефтепродуктов.

Энергия связи всегда является положительной величиной, так как для разрыва химических связей всегда приходится затрачивать энергию. И, наоборот, при образовании связи между двумя изолированными атомами или молекулярными фрагментами происходит выделение энергии. Разумеется, чем больше энергия связи, тем прочнее связь.

Прочность связи возрастает при увеличении числа электронных пар, обобществляемых атомами. При переходе от простой к двойной и далее к тройной связи между теми же атомами происходит уменьшение длины связи. Углерод-углеродные связи характеризуются следующими средними значениями длины и прочности связи:

C-C	C=C	C≡C
1,54Å	1,34Å	1,20Å
348 кДж/моль	614 кДж/моль	839 кДж/моль

Чем больше длина связи, тем меньше ее энергия. Более прочным связям соответствуют меньшие размеры атомов. Молекулы с прочными химическими связями, как правило, менее способны подвергаться химическим превращениям, чем молекулы со слабыми связями. Прочность химических связей часто измеряют также в электрон-Вольтах (эВ). При этом следует иметь в виду, что  $1 \text{ эВ} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}$ . Отметим, что при классических (тепловых или радиационных) методах разрушения молекулы на каждые 100 эВ поглощенной энергии распадается около 9 молекул, т.е. на разрыв одной связи в среднем расходуется 11 эВ. Если учесть, что для разрыва одной связи C–H в углеводородах требуется 4 эВ (для связи C–C еще меньше), то можно сказать, что только 40% энергии излучения в конечном счете используется на химическое превращение, а 60% рассеивается в веществе и превращается в тепло.

Важную роль при образовании молекул имеет спин валентных электронов. Известно [2, 3], что химическая связь образуется двумя не спаренными электронами с антипараллельными спинами. Только при этом происходит обобществление электронов, то есть образуется электронная пара, принадлежащая двум атомам. При сближении двух атомов электроны с антипараллельными спинами притягиваются одновременно двумя протонами.

Если спины направлены противоположно друг другу – вероятность совместного пребывания электронов в одной области пространства между атомами максимальна. Это ведет к взаимному притяжению и образованию устойчивой связи “нейтральных” атомов друг с другом.

Валентная связь создаётся двумя электронами в синглетном спиновом состоянии. Электрон имеет спин, либо  $m_s = +\frac{1}{2}$ , либо  $m_s = -\frac{1}{2}$ . Суммарный спин  $S$  двух электронов может равняться либо нулю  $S = 0$ , либо единице  $S = 1$ . Состояние двух валентных электронов с суммарным спином  $S = 0$  называется *синглетным*. В этом состоянии спины электронов противоположны. Состояние с суммарным спином  $S = 1$  называется *триплетным*. В этом состоянии спины электронов параллельны. Суммарный спин двух валентных электронов жёстко связан с пространственным распределением электронов. Действительно, согласно принципу Паули, на одной орбитали не могут находиться два электрона в одинаковом спиновом состоянии. Это означает, что в синглетном состоянии два валентных электрона могут одновременно находиться в пространстве между двумя атомами, а в триплетном состоянии это запрещено принципом Паули.

Ярким примером зависимости химической активности атома от спина электрона на внешней оболочке является углерод. В стабильном состоянии атом углерода имеет два электрона со встречными спинами на  $2s$  орбитали [2]. Взаимодействие атомов углерода с другими атомами становится возможным только в том случае, когда спин одного из электронов на  $2s$  орбитали под действием каких-либо энергетических сил поменяет спин на противоположный, что приведёт к его переходу на свободную  $2p$ -орбиталь.

Синглет – триплетный переход валентного электрона называется безизлучательным интеркомбинационным переходом. Этот переход может изменить структуру молекулы. В принципе на этот процесс можно влиять внешними электромагнитными полями, магнитным изотопным замещением. Однако, внутримолекулярные синглет – триплетные переходы индуцируются, как правило, значительной спин-орбитальной связью. Спин-орбитальная связь обеспечивает высокую скорость внутримолекулярных безизлучательных переходов – в пикосекундном диапазоне времён. Поэтому довольно трудно извне влиять на этот процесс, конкурируя с сильной внутримолекулярной спин-орбитальной связью. Но в принципе это возможно. Во внешнем магнитном поле за счёт разницы зеемановских частот электрона и протона происходят синглет – триплетные переходы, которыми можно управлять, подбирая частоту воздействия на валентные электроны конкретной молекулы. С точки зрения электротехники эта частота определяется диэлектрическими и магнитными свойствами молекулы, которые, в конечном счёте, определяются атомно-молекулярным строением молекулы.

Модификация среды электромагнитным методом основана на энергетическом взаимодействии молекулы с излучением. При изучении процессов взаимодействия электромагнитного излучения с углеводородной средой применяются два подхода, основанные на классической и квантово-механической теории строения молекул. Согласно классической теории, молекула вещества рассматривается как совокупность материальных точек (атомов), связанных между собой упругими силами взаимодействия. Согласно представлениям классической теории, 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. Валентные и деформационные колебания происходят с определенными дискретными частотами. Если на молекулу при этом падает электромагнитная волна той же частоты (назовём её *резонансной*), то происходит поглощение энергии, и амплитуда колебаний увеличивается. Когда молекула из возбужденного состояния возвращается в исходное, то поглощенная энергия возвращается в виде тепла. Переменное электромагнитное поле резонансной частоты, распространяющейся в диэлектрической среде, вызывает вынужденные колебания связанных зарядов (электронов, ядер и ионов), входящих в состав молекул. Соответственно, каждую молекулу среды можно рассматривать как систему осцилляторов с различными частотами собственных колебаний. Ядра атомов значительно массивнее электронов, и поэтому совершают колебания под действием низкочастотного, при отсутствии внешнего магнитного поля, инфракрасного излучения. В области видимых частот определяющую роль играют колебания внешних, наименее связанных электронов в атомах и молекулах.

Энергия деформационных колебаний значительно меньше, чем энергия валентных колебаний, и деформационные колебания наблюдаются при больших длинах волн. Установлено, что частота валентных колебаний зависит от прочности соответствующих связей. 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].

В основе квантово-механической теории лежат представления о дискретном характере изменения энергии атомов. Состояние молекулы как системы из ядер и электронов в этом случае описывается при помощи волновой функции по уравнению Шрёдингера, вычисление которой позволяет в вероятностной форме смоделировать процессы поглощения электромагнитного сигнала веществом. Как уже отмечалось, оба подхода применяются на практике и выбор того или иного из них обусловлен решаемой задачей. Кроме этого, результаты расчетов и некоторые понятия, введенные на основе классической теории, широко используются в квантово-механической теории.

Следует отметить, что на физические процессы, протекающие в структуре молекулы при взаимодействии с электромагнитным сигналом, в значительной степени влияет наличие внешнего постоянного магнитного поля. В достаточно сильных магнитных полях (больше 0,1 Тл) в действие вступают эффекты ядерного магнитного резонанса, которые позволяют воздействовать на молекулу при значительно меньших частотах ( $10^7 \div 10^8$  Гц), чем оптические, существующие в диапазоне частот  $10^{12} \div 10^{16}$  Гц.

Как уже отмечалось, первым этапом модификации является разрыв молекулы на два радикала. Процесс разрыва молекулы связан с поглощением излучения. С позиций квантово-механической теории поглощение всех видов электромагнитного излучения представляет собой переход энергии сигнала в энергию атома, которое определяется по формуле Бора

$$\Delta E = h\nu, \quad (2)$$

где  $h = 6,626194 \cdot 10^{-34}$  [Дж·сек] – постоянная Планка.

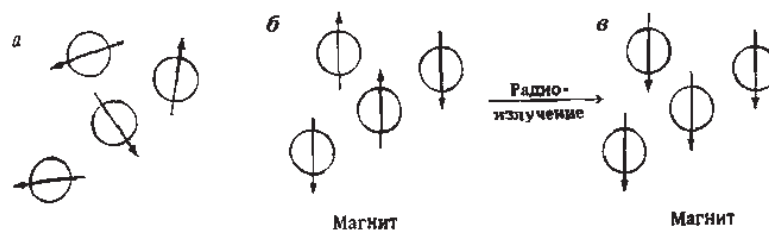
Явления поглощения оптического излучения углеводородной средой в отсутствие внешнего магнитного поля хорошо изучены и в концентрированном виде изложены в работе [3], где приведены основные расчетные соотношения для определения частот поглощения (резонансных частот) различными молекулами нефтепродуктов. Показано, что в молекуле, состоящей из N атомов, возможны  $(3N - 6)$  резонансных частот, находящихся в инфракрасной области спектра. Каждая из резонансных частот соответствует связям атомов и их месту в структуре молекулы, то есть каждая из резонансных частот определяется набором квантовых чисел взаимодействующих атомов и валентных углов в молекуле. Таким образом, если на молекулу подать оптический сигнал определенной частоты и достаточной мощности, то он разрушит только ту связь, которую мы хотим разорвать. Таким образом, воздействие оптического излучения на углеводородную среду связано с переходом валентных электронов взаимодействующих атомов на другие орбитали, что создает ус-

ловия для образования новых химических связей. При этом новые химические связи, а значит и структура молекулы, будут определяться новым набором квантовых чисел в атомах радикалов разорвавшейся молекулы.

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). Не вдаваясь в механизм возникновения ЯМР, который хорошо изучен [4, 5], для объяснения механизма структурной модификации молекулы возьмем за основу следующие постулаты.

Взаимодействующие атомы в любой молекуле имеют ядра, которые вращаются. Поскольку ядра заряжены вращающееся ядро образует магнитное поле, направление которого совпадает с осью вращения. При этом ядро обладает спином (механическим угловым моментом), которое может принимать только дискретные значения, определяемые спиновым квантовым числом  $I$ , которое может принимать значения  $0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, 2 \dots$ . Если поместить магнитное ядро во внешнее магнитное поле, то окажется, что для магнитного поля разрешен лишь дискретный набор ориентации, т. е. эта система *квантована*. Магнитное ядро может иметь любую из  $(2I + 1)$  ориентации по отношению к направлению внешнего магнитного поля. Так, для протона водорода ( $I = \frac{1}{2}$ ) во внешнем магнитном поле возможны лишь две ориентации, соответствующие энергетическим уровням  $\pm \mu H_0$  (где  $H_0$  – напряженность внешнего магнитного поля,  $\mu$  – магнитный момент ядра). Переход протона из одной возможной ориентации в другую может быть индуцирован поглощением или испусканием кванта энергии, определяемого формулой (2). Внешнее магнитное поле стремится ориентировать магнитный момент параллельно или антипараллельно направлению этого поля.

Как отмечалось, атомы водорода в разных частях молекулы поглощают излучение различной длины волны (частоты). В определенных условиях другие атомы также могут поглощать радиочастотное излучение, но мы ограничимся рассмотрением *атомов водорода* как наиболее важного и распространенного элемента углеводородного продукта. Ядро атома водорода состоит из одного протона. Этот протон вращается вокруг своей оси и, как всякий вращающийся заряженный объект представляет собой магнит. В отсутствие внешнего магнитного поля спины протонов ориентированы беспорядочно, но в магнитном поле возможны лишь две ориентации спина (рис. 3), которые называются *спиновыми*



**Рис. 3.** Прогоны в магнитном поле:

*a* – в отсутствие магнитного поля; *б* – во внешнем магнитном поле;  
*в* – во внешнем магнитном поле после поглощения радиочастотного излучения  
 (спины занимают более высокий энергетический уровень)

состояниями. Спиновые состояния, в которых магнитный момент (показан стрелкой) ориентирован по полю, имеют несколько меньшую энергию, чем спиновые состояния, в которых магнитный момент ориентирован против поля. Энергетическая разница двух спиновых состояний соответствует энергии фотона радиочастотного излучения. При воздействии этого излучения на исследуемый образец протоны переходят с более низкого энергетического уровня на более высокий, происходит поглощение энергии.

Атомы водорода в молекуле находятся в различном химическом окружении. Одни входят в состав метильных групп, другие соединены с атомами кислорода или бензольным кольцом, третьи находятся рядом с двойными связями и т. д. Этой небольшой разницы в электронном окружении оказывается достаточно для изменения разности энергий между спиновыми состояниями и, следовательно, частоты поглощаемого излучения.

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

$$\omega = \frac{\gamma}{2\pi} H_0, \quad (3)$$

где  $\gamma$  – гиромагнитное отношение, характеризующее данный вид ядер.

Оно находится из уравнения:

$$\gamma = \frac{2\pi\mu}{hI}. \quad (4)$$

где  $\mu$  – магнитный момент ядра, значение которого можно найти в справочниках по физике, для водорода  $\mu = 2,793$ .

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  $\omega$ , удовлетворяющей уравнению (3). При этих условиях будут происходить переходы с одного ядерного магнитного уровня на другой (ядро водорода будет менять спин). Вероятность переходов на верхний и на нижний уровни одинаковы. Однако, число магнитных ядер, находящихся на каждом из уровней, различно: заселенность нижнего уровня выше, поскольку система всегда стремится перейти в состояние с более низкой энергией.

В органической химии наиболее широко применяется ядерный магнитный резонанс на протонах – *протонный магнитный резонанс* – ПМР. В дальнейшем изложение ограничивается разбором основных принципов использования спектров протонного магнитного резонанса. Спектры ПМР характеризуются двумя параметрами – химическим сдвигом и константами спин-спиновой взаимодействия, которые коррелируются со структурой органического соединения и распределением электронной плотности в молекуле. Согласно основному уравнению ЯМР, резонансный сдвиг протона должен иметь только одну характеристическую частоту для заданной напряженности поля. Однако в действительности резонансный сигнал протона наблюдается при разных частотах, в зависимости от того, в каком химическом окружении он находится. Сдвиг резонансных сигналов обусловлен в первую очередь диамагнитным экранированием ядра окружающими электронами, которые под влиянием приложенного магнитного поля  $H_0$  индуцируют собственные магнитные поля, уменьшающие поле  $H_0$ . В результате этого условие резонанса ядра выражается не уравнением (3), а уравнением

$$\omega = \frac{\gamma}{2\pi} H_0(1 - \sigma), \quad (5)$$

где  $\sigma$  – безразмерное число, называемое константой экранирования.

Экранирование атомов показано на примере молекулы гексана на рис. 4. Отметим, что в нормальном атоме углерода  $^{12}\text{C}$  ЯМР отсутствует, так как в нем магнитный момент  $\mu = 0$ .

При регистрации ЯМР изменяют частоту излучения при некоторых значениях частот наблюдается поглощение излучения атомами водорода в молекуле. Конкретное значение частоты поглощения зависит от окружения атомов водорода. Расстояние между резонансными сигналами различных протонов называется *химическим сдвигом*. Абсолютный химический сдвиг (смещение сигнала по отношению к сигналу незранированного протона) экспериментально определить невозможно, поэтому химический сдвиг измеряется по отношению к сигналу эталонного вещества. В качестве эталонов применяются соединения, содержащие один протон или группу эквивалентных протонов. В настоящее время в качестве международного стандарта для измерений химических сдвигов протонов выбран тетраметилсилан –  $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$  (ТМС), который имеет сигнал в более сильном поле, чем большинство протонов.

Расстояние между сигналами образца и эталона зависит от напряженности приложенного поля (или частоты), поэтому химический сдвиг измеряется в относительных единицах – миллионных долях резонансной частоты – м.д. (в иностранной литературе *ppm* – parts per millions).

$$\delta = \frac{\omega - \omega_0}{\omega_0} \cdot 10^6, \quad (6)$$

$\omega - \omega_0$  – разность химических сдвигов образца и эталона, выраженная в Герцах.

При определенной частоте генерирующего контура наступает момент резонансного поглощения, проявляющееся как падение напряжения в приемной катушке. С электротехнической точки зрения это объясняется как резким увеличением магнитной проницаемости среды, находящейся внутри приемной катушки. Протоны органических соединений при напряженности поля постоянного магнита 1,4 Тл поглощают излучение с частотами 600 МГц в интервале частот 700 Гц.

Ядерный магнитный резонанс обычно используют только для анализа химического состава органических соединений, в том числе и нефтепродуктов [4, 5]. Однако явление ЯМР целесообразно применять для электромагнитной модификации нефтепродуктов. Основание для такого заключения состоит в следующем. Поглощая квантованную порцию электромагнитного сигнала, ядро атома изменяет магнитный спин на противоположный (см. рис. 3). 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 (спин-спиновое взаимодействие [3, 4]). Таким образом, два электрона, находящиеся на гибридных

орбиталях, соединяющих атомы углерода и водорода станут не совместимы по спину. В данном месте молекулярная связь разорвется. Молекула на некоторое время превратиться 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. Или в молекулу другого химического состава, например гексан может превратиться в циклогексан при выпуске молекулы водорода.

Теоретическое обоснование этого процесса основывается на элементах спиновой химии [3] и будет являться предметом дальнейших исследований на следующих этапах работы. В заключении приведем ЯМР – спектр  $n$  – гексана (рис. 4), который помогает найти нужные частоты при модификации нефтепродукта. Спектр получен с помощью программы RIO-DB [6]. Анализ графиков показывает, на каких частотах реагирует каждая молекулярная группа гексана.

Реальные частоты, на которых имеет место резонанс, определяются из (6) по формуле:

$$\omega = \omega_0(1 + 10^{-6}\delta). \quad (7)$$

Для приведённых графиков  $\omega_0 = 89,56 \cdot 10^6$  Гц. Из графика на рисунке 4 хорошо видно, что каждая радикальная составляющая молекулы отзывается на определенной частоте. Это дает основание полагать, что воздействуя именно данной частотой на выбранную связь можно разрушить молекулу в нужном месте. Например для разрушения молекулы гексана в точке связей  $\text{CH}_2 - \text{CH}_2$  (А – В) необходимо приложить частоту  $\omega = 89560114$  Гц. Для того, чтобы оторвать крайний радикал  $\text{CH}_3$  (А-С) необходимо подать частоту  $\omega = 89560179$  Гц. Задача формирования и удержания такой частоты с точностью  $\pm 5$  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  $\text{C}_2 - \text{C}_3$ . В этот момент молекула превращаются в два взаимодействующих радикала  $\text{R}_1 = \text{CH}_3\text{CH}_2$  и  $\text{R}_2 = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ , которые в процессе хаотического движения могут перехлестнуться освобожденными орбиталями углерода с орбиталями водорода, спины которых позволяют это сделать. Длительность этого процесса составляет наносекунды [3], управлять которым трудно, но возможно. Методы управления процессом рекомбинации свободных радикалов выходят за рамки данной статьи.

При модификации многокомпонентной смеси, например бензина, каждая молекула имеет свой резонансный набор частот, который позво-

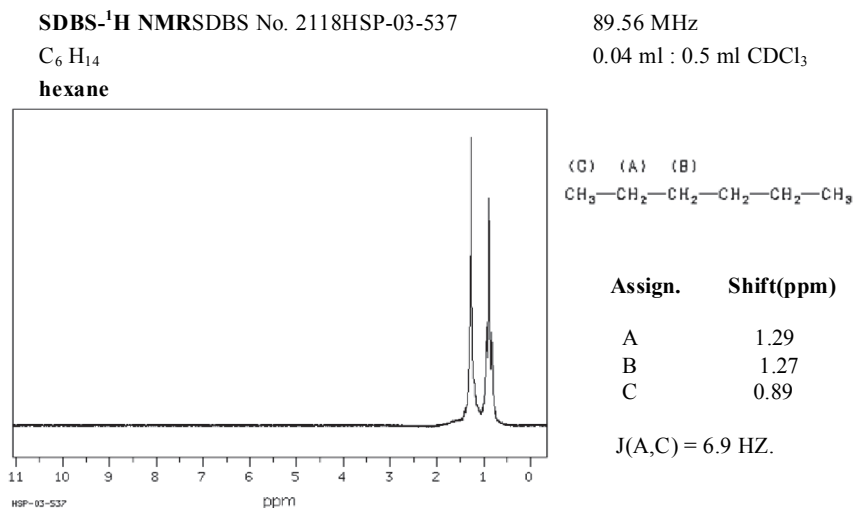


Рис. 4. ЯМР – спектр n – гексана

ляет селективно модифицировать именно тот компонент, который определяет заданный показатель качества.

Авторами статьи разработана структурная и принципиальная схемы технологической установки, реализующей предложенную методику модификации на основе ядерного магнитного резонанса. Установка находится в стадии патентования и в данной статье не описывается.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Карпов С.А. Исследование микроволновой обработки автомобильных топлив // Электронный научный журнал “Нефтегазовое дело”. 2007. URL: [http://www.ogbus.ru/authors/КарповSA/КарповSA\\_4.pdf](http://www.ogbus.ru/authors/КарповSA/КарповSA_4.pdf) (дата обращения 05.12.2012 ).

2. Браун Т., Лемей Г.Ю. Химия в центре наук. В 2-х част. М.: Мир, 1983.

3. Салихов К.М. 10 лекций по спиновой химии. Казань: Издательство КНЦ РАН, 2001. 120 с.

4. Количественная спектроскопия ЯМР природного органического сырья и продуктов его переработки / Г.А. Калабин, Л.В. Каницкая, Д.Ф. Кушнарев. М.: Химия, 2000. 408 с.

5. Нифантьев, И.Э. Практический курс спектроскопии ЯМР: методическая разработка. М.: МГУ, 2006. 200 с.

6. Базы данных Национального института передовой промышленной науки и технологии (Япония). URL: <http://riodb.ibase.aist.go.jp/> (дата обращения 05.12.2012 ).

### THEORETICAL PREMISES OF ELECTROMAGNETIC SELECTIVE MODIFICATION OF PETROLEUM PRODUCTS ON THE FREQUENCY OF THE NUCLEAR MAGNETIC RESONANCE

© 2012 B.V. Skvortsov, S.A. Borminsky, A.V. Solntseva, D.P. Shatalov

Samara State Aerospace University named after Academician S.P. Korolev  
 (National Research University)

The article deals with the theoretical basis of selective modification of petroleum products by the electromagnetic effects. At the coincidence of the frequency of the generator with a frequency of nuclear magnetic resonance possible isomerization process with less energy consumption compared to the classical heat treatment.

Key words: modification, selectivity, hydrocarbon fuel, petroleum product, nuclear magnetic resonance

*Boris Skvortsov, Doctor of Technics, Professor, Supervisor at the Research Laboratory «Analytical Devices and Systems». E-mail: [aps@ssau.ru](mailto:aps@ssau.ru)*

*Sergey Borminsky, Candidate of Technics, Senior Research Fellow at the Research Laboratory «Analytical Devices and Systems». E-mail: [aps@ssau.ru](mailto:aps@ssau.ru)*

*Alexandra Solntseva, Graduate Student, Engineer at the Research Laboratory «Analytical Devices and Systems». E-mail: [als063@mail.ru](mailto:als063@mail.ru)*

*Dmitry Shatalov, Engineer at the Research Laboratory «Analytical Devices and Systems». E-mail: [aps@ssau.ru](mailto:aps@ssau.ru)*