

ПРИМЕНЕНИЕ ЭФФЕКТА ЯДЕРНОГО МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА ПРИ СЕЛЕКТИВНОЙ МОДИФИКАЦИИ УГЛЕВОДОРОДНЫХ ПРОДУКТОВ

© 2013 С.А. Борминский, А.В. Солнцева, М.С. Боранбаев,
А.Н. Малышева-Стройкова, Б.В. Скворцов

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

Поступила в редакцию 04.10.2013

В статье рассматриваются теоретические основы селективной модификации жидких нефтепродуктов с помощью электромагнитного воздействия на частотах ядерного магнитного резонанса. Приводится устройство генератора, позволяющего на основе данных, получаемых с амплитудных и фазовых детекторов подстраивать частоту электромагнитного излучения под частоту ядерного магнитного резонанса. Ключевые слова: нефтепродукт, модификация, ядерный магнитный резонанс, показатели качества, установка, изомеризация.

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.

Борминский Сергей Анатольевич, кандидат технических наук, доцент. E-mail: b80@mail.ru

Солнцева Александра Валерьевна, аспирант кафедры электротехники. E-mail: als063@mail.ru

Боранбаев Марат Сергеевич, лаборант НИЛ "Аналитические приборы и системы" E-mail: aps@ssau.ru

Малышева-Стройкова Александра Николаевна, аспирант кафедры электротехники. E-mail: aps@ssau.ru

Скворцов Борис Владимирович, доктор технических наук, профессор, научный руководитель НИЛ "Аналитические приборы и системы". E-mail: aps@ssau.ru

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 пружи 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 по-

мещении углеводородного продукта в постоянное магнитное поле. В этом случае в среде создаются условия для возникновения ядерного магнитного резонанса (ЯМР) [1]. 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 подвергнуть его 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 не совместимы 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.

Реальные частоты, на которых имеет место резонанс, определяются по формуле [2]:

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

Например, для гексана (C_6H_{14} или $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$) $\omega_0 = 89,56 \cdot 10^6$ Гц. Каждая радикальная составляющая молекулы отзывается на определенной частоте. Например, для разрушения молекулы гексана в точке связей $CH_2 - CH_2$ необходимо приложить поле с частотой $\omega = 89560114$ Гц [1]. Для того, чтобы оторвать крайний радикал CH_3 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.

Любая модификация среды связана с изменением структуры молекул определенной 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 рис. 1 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.

Частота и интенсивность генератора 1 первоначально устанавливается по справочным дан-

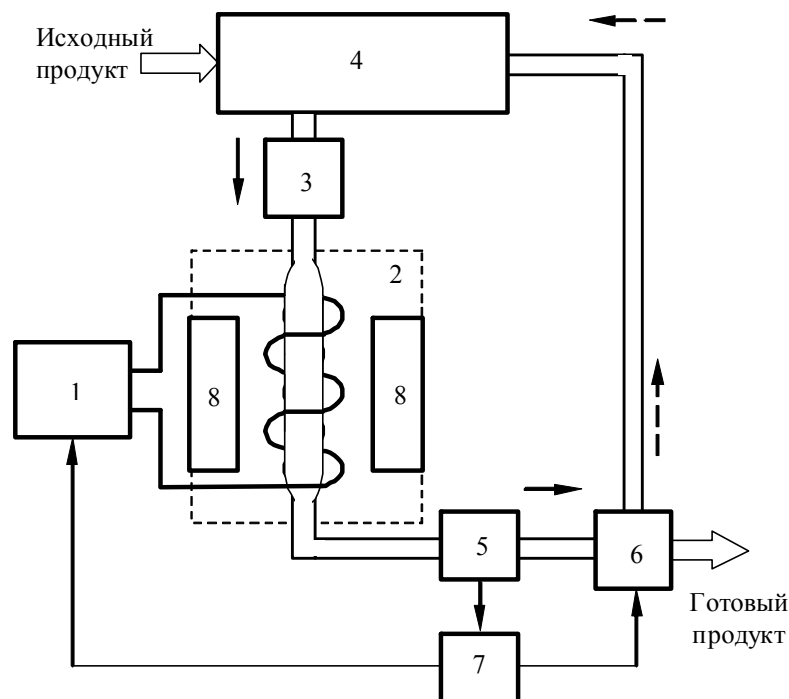


Рис. 1. Структурная схема установки модификации нефтепродуктов:

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

ным 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 селек-

тивно, 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} [3], 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 рис. 2. 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 рис. 1) 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 рис. 2 обведен пунктиром), который определяет сдвиг фаз.

В качестве главного микроконтроллера установки был выбран 32х 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. Необ-

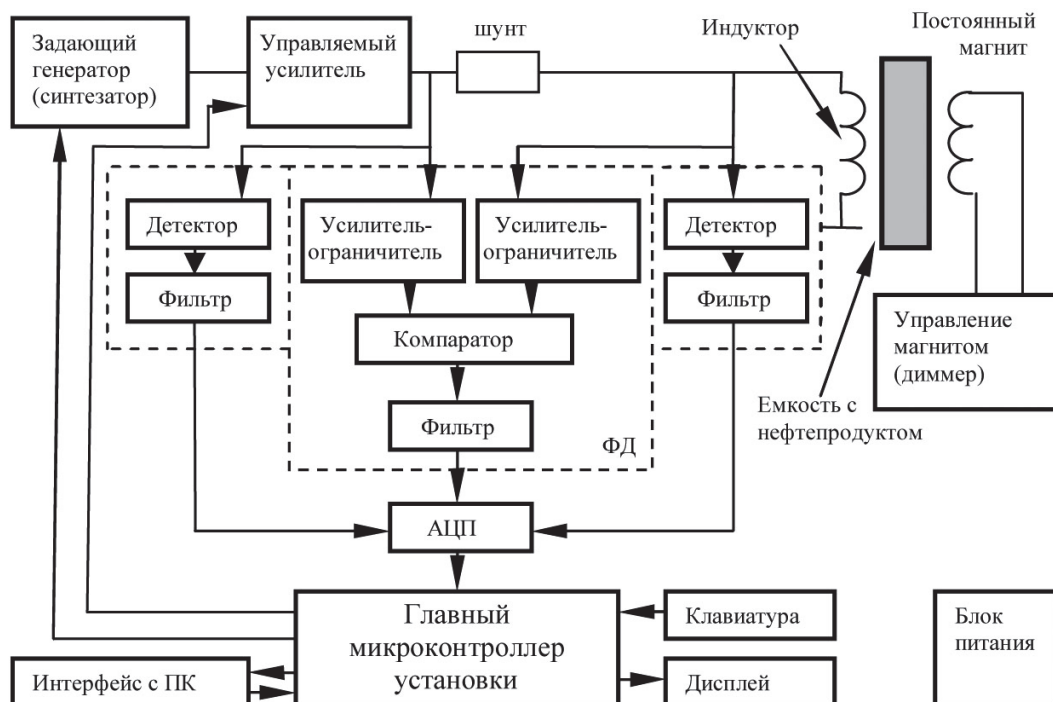


Рис. 2. Функциональная схема установки модификации

ходимо 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 5-100 МГц, максимальная мощность - до 200 Вт. В полосе частот 40-100 МГц при выходной мощности 150 Вт 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.

Использование эффекта ядерного магнитного резонанса при электромагнитной модифика-

ции 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 ЛИТЕРАТУРЫ

1. Теоретические предпосылки электромагнитной селективной модификации нефтепродуктов на частотах ядерного магнитного резонанса / Б.В. Скворцов, С.А. Борминский, А.В. Солнцева, Д.П. Шаталов // Известия Самарского научного центра РАН. 2012. Т. 14. №6. С. 198-205.
2. Борминский С.А., Скворцов Б.В., Солнцева А.В. Методы измерений количественных и качественных характеристик жидких энергоносителей. Самара: СНЦ РАН, 2012. 222 с.
3. Борминский С.А., Скворцов Б.В. Установка ядерно-магнитной селективной модификации жидких энергоносителей // Сборник научных трудов II Всероссийской научно-технической конференции "Молодые ученые – ускорению научно-технического прогресса в XXI веке". Ижевск, 2013. С. 1291-1295.

NUCLEAR MAGNETIC RESONANCE EFFECT AS APPLIED TO SELECTIVE PETROLEUM PRODUCTS MODIFICATION

© 2013 S.A. Borminsky, A.V. Solntceva, M.S. Boranbaev, A.N. Malysheva-Strojtkova, B.V. Skvortcov

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

The work describes theoretical foundations of selective petroleum products modification based on electromagnetic effects in the field of nuclear magnetic resonance. This includes generator description, 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.

Keywords: mineral oil, modification, nuclear magnetic resonance, quality performance, device, isomerization.

*Sergey Borminsky, Candidate of Technics, Associate Professor.
E-mail: b80@mail.ru*

Alexandra Solntceva, Graduate Student at the Electrical Engineering Department. E-mail: als063@mail.ru

Marat Boranbaev, Laboratory Technician. E-mail: aps@ssau.ru

Alexandra Malysheva-Strojtkova, Graduate Student at the Electrical Engineering Department. E-mail: aps@ssau.ru

Boris Skvortsov, Doctor of Technics, Professor, Supervisor at the Research Laboratory "Analytical Devices and Systems".

E-mail: aps@ssau.ru