

Введение Традиционно СВЧ -излучение в основном применяется для нагрева вещества и уменьшения отложений кокса на катализаторе и адсорбированных в нем углеводородных соединений. Часто СВЧ -излучение применяют для десорбции соединений серы и азота, либо селективно воздействующим на добавляемую в нефть воду (до 5 мас. %). При этом увеличивается эффективность процесса крекинга тяжёлых углеводородов в более лёгкие, увеличивается активность и время жизни катализатора и снижаются выбросы в атмосферу [1, 2]. Явление нагрева материалов СВЧ -излучением широко используется для сушки, прокаливания, термического разложения, катализа и передачи теплоты к жидким или газообразным реагентам. Известно, что СВЧ -излучение хорошо поглощается рядом веществ, причём нагрев более эффективен, чем передача теплоты путём конвекции или теплопроводности. Трансформация электрической энергии в тепло происходит за счёт возбуждения СВЧ -полем вращения либо колебаний молекул по всему объёму. СВЧ -излучение позволяет добиваться практически мгновенного нагрева вещества до заданной температуры. Аккумулирование и передача теплоты к реагентам через твёрдую технологическую среду, участвующую в процессе как в виде инертной, так и в виде реакционной среды катализатора, значимо для высокотемпературных эндотермических процессов. В химических технологиях СВЧ -излучение применяют для интенсификации энергетического и массового обмена при ректификации, дегидрирования, термического разложения карбонатов[3, 4]. Известно свойство микроволновой энергии воздействовать на нефтяной пек с большим содержанием химически связанной серы. При гидрокрекинге частицы нефтяного пека и пара или катализатора тщательно смешивают с гудроном и на полученную смесь воздействуют СВЧ -излучением в присутствии водорода. Электрическое поле, осциллирующее с высокой частотой, способствует разрыву химических связей, и сера из связанного состояния переходит в газовую фазу, где ее легко отделить. В данной статье мы опишем особенности каталитического воздействия СВЧ -излучения (3 кВт) на процессы радиационно-волнового крекинга нефти (РВК). СВЧ -излучение в технологии РВК вызывает наибольшее непонимание у многих оппонентов даже с многолетним стажем работы с электромагнитными волнами, поэтому вопрос требует более подробного обсуждения. Под воздействием ускоренных электронов появляются достаточное количество радикальных пар, наиболее часто встречающихся промежуточных состояний химических реакций [5], однако не все радикальные пары превращаются в затребованные продукты. Рис. 1 - Изменение энергии электронного терма при движении вдоль координаты реакции (r). Активированный комплекс соответствует седловой точке на энергетической поверхности. Путь в технологии РВК от реагентов до продуктов сопряжен с образованием ряда промежуточных соединений [6]. Эти промежуточные образования можно разделить на две категории: те, которые имеют большие

времена жизни и их можно химически выделить как продукты, и те, которые имеют короткое время жизни, их нельзя выделить химически. Примером промежуточного состояния, которое нельзя выделить химически, является так называемый активированный комплекс [7]. На рис. 1 дано схематическое изображение изменения энергии электронов при движении вдоль координаты реакции γ . Активированный комплекс соответствует седловой точке на кривой. В радиационно-химических процессах важнейшую роль играют электронно-возбуждённые состояния [7]. В осевом потоке реактора РВК возникает свечение даже без электронного облучения вследствие диссипации энергии. СВЧ - излучение – катализатор. Обычно действие катализатора на химическую реакцию понимается как результат понижения катализатором энергии активации реакции. Это может быть либо уменьшение барьера вдоль координаты реакции, либо катализатор изменяет маршрут движения реагирующих частиц, позволяет им избежать медленных стадий, связанных с преодолением высоких барьеров. Спиновый катализ состоит в том, что катализатор снимает спиновый запрет на реакцию. Радикальная пара может участвовать в рекомбинации только в синглетном состоянии. Для участия в триплетном состоянии необходима конверсия пары из триплетного спинового состояния в синглетное. Если радикальная пара стартует из синглетного состояния, то СВЧ - поле уменьшает вероятность рекомбинации материнских радикальных пар, тем самым увеличивая вероятность преодоления радикалами эффекта клетки и превращения их в независимые радикалы. Во внешнем магнитном поле B_0 спин не спаренного электрона имеет два стационарных состояния со спинами $+1/2$ и $-1/2$, соответственно. Энергии этих состояний равны (1) где g – фактор спектроскопического расщепления, β – магнетон Бора. Частота перехода между этими уровнями равна: (2) Каждый радикал, вообще говоря, имеет свой характеристический g -фактор, поэтому радикалы имеют разные частоты ω_0 . Определённой конфигурации ядерных спинов соответствует разная резонансная частота. Переменное магнитное поле влияет на эффективность синглет-триплетной конверсии именно благодаря резонансному характеру воздействия: оно возрастает при совпадении частоты переменного магнитного поля с частотами переходов в радикальной паре. В результате рекомбинации радикалов образуется электронно-возбуждённое состояние молекулы, которое может высветить квант света. Такой процесс называется рекомбинационной люминесценцией. Как правило, радикальная пара может рекомбинировать только в синглетном состоянии. Но это не означает, что радикальные пары никогда не рекомбинируют из триплетного состояния. Люминесценция происходит из синглетного возбуждённого состояния, и тогда она называется флуоресценцией. Но люминесценция может происходить и из триплетного возбуждённого состояния, тогда она называется фосфоресценцией. Флуоресценцию и фосфоресценцию в эксперименте можно регистрировать по

отдельности, это позволяет два обстоятельства. Во-первых, времена жизни возбуждённых состояний, ответственных за флуоресценцию и фосфоресценцию, синглета и триплета, отличаются. Триpletные возбуждённые состояния имеют, как правило, гораздо большее время жизни. Во-вторых, флуоресценция и фосфоресценция дают свет на разных частотах. Переменное поле резонансным образом изменяет населённость синглетных и триpletных состояний радикальных пар. Следовательно, переменное поле может изменить интенсивность флуоресценции и/или фосфоресценции. Если при накачке переменным полем на фиксированной частоте варьировать поле B_0 , то при совпадении частоты переменного поля с частотами парамагнитного резонанса, интенсивность рекомбинационной люминесценции будет резонансным образом изменяться. Этот метод исследования полевой зависимости интенсивности люминесценции называется оптически детектируемым электронным парамагнитным резонансом (ОДЭПР). Метод по сравнению с обычным методом ЭПР даёт чрезвычайный выигрыш в чувствительности. Современные спектрометры ЭПР, работающие на частоте 9,5 ГГц, позволяют регистрировать порядка 10^{11} свободных радикалов в системе. В методе ОДЭПР можно регистрировать один фотон рекомбинации радикальной пары. Для получения всего спектра необходимо накапливать сигнал. Если работать в режиме счета единичных фотонов, то стационарных концентраций порядка 100 радикальных пар достаточно для регистрации всего спектра. Таким образом, чувствительность метода ОДЭПР в миллиарды раз превосходит чувствительность традиционных методов ЭПР. Таким образом, можно в три раза увеличить выход продуктов, если радикалы с триpletного состояния перевести в синглетное состояние. Здесь на помощь приходит спиновая химия, которая занимается исследованием спиновой динамики в элементарных химических актах [8, 9]. Было обнаружено, что относительно слабые магнитные поля могут изменять спиновые состояния радикалов с триpletного состояния на синглетный. На рис. 2 представлены энергетические характеристики магнитных полей в сравнении с тепловой энергией kT при нормальных условиях и энергией активации E_a . Только энергия обменного взаимодействия $H_{обм}$ перекрывает обширную область 10^{-8} - 10^2 эВ, остальные виды взаимодействия: $H_{дд}$ - диполь - дипольное, $H_{сов}$ - спин-орбитальное, $H_{ств}$ - сверхтонкое зеемановское расщепление, $H_{зэпр}$ и $H_{язр}$ - электронный и ядерный резонанс, - обладают энергией на 4 - 6 порядков ниже тепловой энергии. Энергия СВЧ -излучения самая слабая, на 8 порядков ниже тепловой энергии, однако в некоторых реакциях применение СВЧ -излучения ускоряет реакции образования продуктов в сотни раз. Рис. 2 - Магнитные взаимодействия по сравнению СВЧ -воздействие в процессе РВК. Параметрами, определяющими технологический процесс РВК, являются концентрации газового и жидкого сырья, мощности ионизирующего излучения электронов и СВЧ -излучения, радиусы взвешенных частиц,

образованных при распылении, скорости вихревого потока. На рис. рис. 3 представлена принципиальная схема установки РВК. Установка РВК включает: реактор (1), линейный ускоритель электронов(2), СВЧ -генератор (3),устройство пред подготовки сырья (4), устройство аэрирования сырья (5), устройство создания вихревого потока (6), устройство отбора проб (7), дистиллятор (8) для разделения продуктов, средство А для подачи газового потока, средство Б для подачи нефти или нефтепродукта, средство В для подачи газового потока для охлаждения фольги и стенки реактора. Рис. 3 - Принципиальная схема технологии радиационно-волнового крекинга

Технический результат достигается в реакторе (рис. 4), который включает: 1 - цилиндрический корпус из стали; 2 - окно, закрытый титановой фольгой для ввода ускоренных электронов; 3 - окно ввода СВЧ -излучения (Застыковка волновода СВЧ с реактором по Р. Мюллеру); 4 - система форсунок и вихреобразователь (4а конструкция форсунок); 5 и 6 патрубки для вывода из реактора пристеночного и осевого потоков, регулируемого вентилем патрубка 7. реактора представляет собой стальную трубу диаметром 42 – 60 см длиной 1,8 – 2,4 м. Поток газа (водород, газообразные алканы, природный или попутный нефтяной газ) с распыленной в нем нефтью подаётся со скоростью 10–30 м/с, по касательной к внутренней поверхности реактора, под углом от 0° до 30° к оси реактора. При этом образуется направленный по спирали вихревой поток, который проходит в реакторе путь до 30 м, под воздействием ускоренных электронов и СВЧ -излучения.

Эксперимент 1. Переработке подвергали нефтяной гель – сбор выше 400 °С вязкостью 135 мм²/с с температурой потери текучести +25 °С. В реактор подавали 1,35 кг нефтяного геля и 0,62 кг метана без облучения ускоренными электронами и высокочастотным электромагнитным полем. Результатом однократной прогонки в реакторе вихревого потока нефтяной гели с метаном наблюдалось снижение вязкости на 5–15 % и снижение точки потери текучести до отрицательных температур. Затем включали СВЧ -генератор с частотой 2,45 ГГц мощностью 0,8 кВт. В результате однократной прогонки в реакторе с вихревым потоком наблюдается снижение вязкости до 16,2 мм²/с и дальнейшее снижение точки потери текучести в области отрицательных температур. Анализ химического состава в пределах точности измерений изменений не обнаружено.

Эксперимент 2. Очищенную и обессоленную акшабулакскую нефть распыляли в струю метана устройства 6 концентрацией 0,05 г/см³ и направляли в реакторную зону I при мощности электронного ускорителя 12 кВт и мощности СВЧ -генератора 0,5 кВт. В результате однократной прогонки вихревым потоком под воздействием ускоренных электронов и микроволнового излучения происходила деструкция молекул исходного сырья и молекул газа с образо-

Рис. 4 - Схема реактора РВК ванием продуктов, содержащих светлые фракции бензина и керосина с низким молекулярным весом. Эксперимент 3. На аэрозоль воздействовали СВЧ -полем с частотой 2,45 ГГц мощностью 0,1 кВт и

ускоренными электронами с энергией $E_e = 6$ МэВ, мощностью поглощённой дозы $0,6$ кГр/с при температуре $T = 80$ °С. Под влиянием высокочастотного воздействия и ионизирующего излучения происходит деструкция молекул исходного сырья и молекул газа с образованием продуктов, содержащих светлые фракции бензина и керосина с низким молекулярным весом. Выводы Из полученных данных можно заключить, что эффективность воздействия ультразвука, СВЧ и ускоренных электронов при сопоставимом энергопотреблении находятся в соотношении $1 : 7 : 21$. Наименее эффективна кавитация, СВЧ воздействие оказывается довольно значительным – в 7 раз превышая кавитацию, уступая лишь воздействию ускоренных электронов. При дальнейшем исследовании нами будут определены константы скорости радиационно-химических реакций при переработке тяжёлой нефти и параметры энергетического баланса процесса РВК.