

ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В ОРГАНИЧЕСКИХ ЖИДКОСТЯХ, ИНИЦИИРУЕМЫЕ ГИДРОДИНАМИЧЕСКИМ АКТИВАТОРОМ

Ю.В. Воробьёв¹, А.П. Кузьмин²

*Кафедры: «Теория машин, механизмов и детали машин» (1);
«Химия», ФГБОУ ВПО «ТГТУ» (2); chemistry@nnn.tstu.ru*

Ключевые слова и фразы: активатор; гидропероксиды; кавитация; крекинг; моторное топливо; окисление; свободные радикалы.

Аннотация: Выполнен анализ и предложен физико-химический механизм процессов в гидродинамическом активаторе, приводящих к изменению ряда свойств моторного топлива. В качестве основных факторов приняты кавитация и образование свободных радикалов, а также гидропероксидов.

Введение

В настоящее время актуальны проблемы энергосбережения и снижения нагрузки на окружающую среду при работе двигателей внутреннего сгорания (ДВС). Решение этих проблем развивается по различным направлениям. Одним из способов снижения расхода топлива и уменьшения количества вредных выбросов может служить применение активатора жидкого углеводородного горючего.

Активатор и эффекты, полученные с его применением

Активатор моторного углеводородного топлива (бензина, дизтоплива, авиационного керосина, мазута) осуществляет обработку топлива, изменяющую его состав и эксплуатационные свойства [5] и является высокоэффективным механическим устройством, в котором использованы модели феноменологической термодинамики и молекулярной физики, и, в соответствии с этим, имеет три последовательно расположенные ступени воздействия на топливную среду, приводящие к самоорганизации энергетического состояния по принципу увеличения массовых долей легких углеводородов.

Активированное (структурированное) моторное топливо, помимо указанных преимуществ, увеличивает ресурс ДВС за счет улучшения организации рабочего процесса в цилиндрах двигателя, обеспечивает более легкий пуск при низких температурах и приближается к требованиям сертификата Евро-5, независимо от исходного качества.

Активатор прямоточного типа имеет следующие габариты цилиндрического корпуса: длину до 150 мм, диаметр от 30 до 50 мм, – легко встраивается в любую топливную систему, не требует привода, не содержит химические вещества и не приводит к изменению показателей топлива, регламентируемых соответствующими требованиями ГОСТ.

В качестве примера в таблице приведены результаты идентификации гептана до активирования и после активирования, полученные с помощью газового хроматографа Кристаллюкс-4000М с пламенно-ионизационным детектором.

Результаты хроматографии образцов гептана

До активатора		После активатора
компонент	площадь, %	площадь, %
Изопентан	0,23	5,16
Гексан	0,09	0,08
3-метилпентан	0,08	0,10
Циклогексан	0,03	0,06
Гептан	99,39	94,44
Диметилпентан	0,17	0,15
	100,00	100,00

В рассматриваемом активаторе при мощности питающего насоса $N = 80$ Вт происходят процессы, приводящие к следующим эффектам: уменьшается доля тяжелых фракций; растет доля легких фракций; расход топлива снижается до 25 %; снижается содержание в выхлопе: CO на 70 %, NO_x – в 2 раза; снижается содержание сажи; снижается содержание серы; состав топлива изменяется при хранении в емкости.

Гипотезы, объясняющие наблюдаемые эффекты

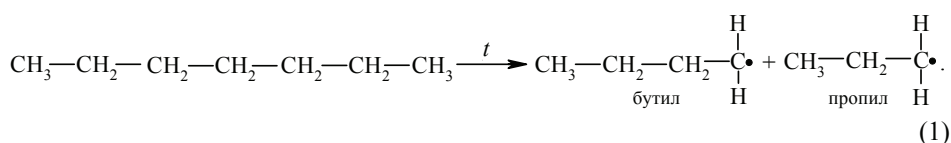
Для объяснения полученных эффектов привлечены сведения и методы органической, физической химии и химической технологии. Рассмотрим возможные причины уменьшения доли тяжелых (гептана) фракций и роста доли легких фракций (изопентана). Как правило, увеличение содержания легких фракций в моторном топливе достигается в промышленности термическим или каталитическим крекингом.

Обе эти технологии требуют значительных энергозатрат. В активаторе, если пренебречь сопротивлением, скорость течения топлива составляет приблизительно 25 м/с. Теплоемкость бензина – 1,84 кДж/кг. Для крекинга нужен нагрев на 500 °С и, следовательно, энергия, требующаяся для расщепления тяжелых молекул, будет равна $Q = mc_p \Delta T \approx 920$ Дж/г.

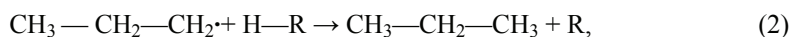
Массовый расход топлива составляет 255 г/с, кинетическая энергия – при скорости 25 м/с равна 0,31 Дж/г. Следовательно, доля топлива, которая может подвергнуться превращению при условии перехода всей кинетической энергии в тепловую составит $2,7 \cdot 10^{-4}$. Учитывая, что при указанной скорости течения топлива кинетический нагрев пренебрежимо мал $\Delta t \approx 0,13$ °С, объяснение изменения в составе топлива представляет сложную задачу.

Очевидно, поток в активаторе вызывает гидродинамическую кавитацию, и мы предположили, что некоторая часть топлива будет подвержена воздействию физических условий в кавитационных пузырьках. Известно, что давление в фазе схлопывания пузырьков достигает сотен МПа, а температура – тысяч К (в некоторых случаях и сотен тысяч К) [1, 2]. Кроме того, возможно возникновение сильных электрических полей. Воздействие высоких температур и фотонов теплового излучения должно привести к образованию свободных радикалов и ионов, реакциям крекинга, изомеризации.

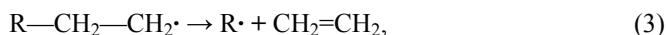
Механизм термического крекинга известен и изучен [3]. Его можно проиллюстрировать на примере гептана



Реакция (1) – это начало цепи превращений. Затем происходят реакции свободных радикалов – продолжение цепи превращений



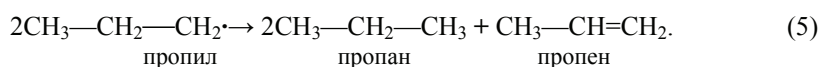
распад свободных радикалов



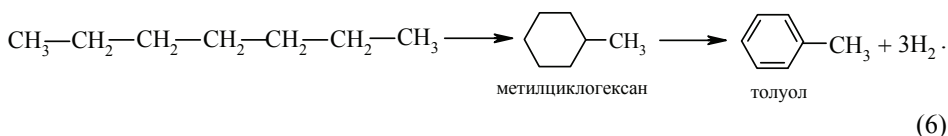
здесь R – водород, или алкильный радикал, обрыв цепи – рекомбинация свободных радикалов



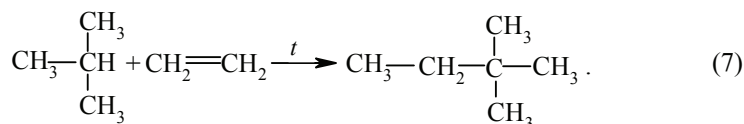
например, $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\cdot + \text{R} \rightarrow \text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—R}$; $\text{R}\cdot + \text{H} \rightarrow \text{R—H}$, или диспропорционирование



Первоначально возникшие радикалы дают различные продукты. Метил $\text{CH}_3\cdot$ образует метан CH_4 , этан C_2H_6 , водород H_2 ; этил $\text{CH}_3\text{—CH}_2\cdot$ – этилен C_2H_4 , этан C_2H_6 , бутан C_4H_{10} , водород H_2 . Алканы, имеющие необходимое число атомов углерода, могут давать циклические и ароматические продукты



Кроме расщепления, диспропорционирования и рекомбинации могут также протекать процессы алкилирования олефинов. Обычно термическое алкилирование начинается при меньших, чем крекинг, температурах, а именно, при 500 °С с образованием 2,2-диметилбутана

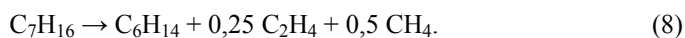


а также меньших количеств других изомеров: 2,3-диметилбутана, 2-метилпропана, изогексана. Добавки агентов (хлорорганика или нитросоединения), снижающих энергию образования радикалов, понижают температуру реакции с 500 до 400 °С.

Отличие от обычного термического крекинга состоит в том, что условия для зарождения активных частиц – свободных радикалов – действуют миллионные доли секунды в малой части жидкости. Затем температура мгновенно падает, вследствие этого происходит «закалка» активной области, имеющей размеры доли микрона. При этом сохраняются реакционноспособные частицы. Далее протекают только реакции образовавшихся радикалов. Радикалы вызывают в холодной жидкости цепные превращения, приводящие к изменению состава и свойств углеводородного топлива. Причем этот процесс может протекать длительное время.

Снижение расхода топлива может быть связано с различными эффектами. По результатам анализа состав топлива изменяется так, что увеличивается удельная теплота сгорания.

Это изменение можно объяснить, если предположить протекание крекинга в активаторе. Рассмотрим этот процесс на примере крекинга гептана. Предположим, что реакция проходит по следующей суммарной схеме

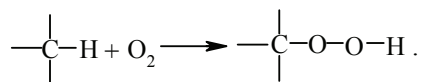
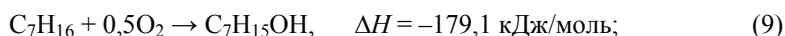


Тепловой эффект этой реакции $\Delta H = 3,17$ кДж/моль или $31,7$ кДж/кг. Реакция слабо эндотермична. Теплота сгорания возрастает, что объясняется изменением количества молекул воды в продуктах сгорания, приходящихся на один атом углерода: с уменьшением молекулы оно растет до двух – соответственно, растет теплота сгорания.

Энергия, необходимая для расщепления молекул, сравнительно невелика, но она существенно (приблизительно в 100 раз) превышает кинетическую энергию струи топлива, сообщаемую насосом. Отсюда следует, что необходим дополнительный источник энергии.

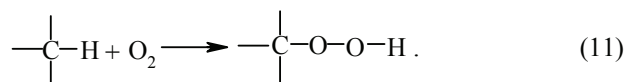
Мы приняли гипотезу, что таким источником может быть частичное окисление топлива растворенным в нем кислородом. Растворимость кислорода в углеводородах составляет до $0,02$ моль/дм³ [4].

Для иллюстрации нашего предположения используем модельные реакции – образование спирта и кетона:

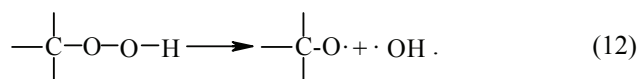


Следовательно, обе реакции (9) и (10) сильно экзотермичны. Для компенсации расхода энергии на реакцию крекинга (8) достаточно окислить $17,6$ г на 1 кг гептана по реакции (9) или $9,6$ г по реакции (10). При этом кислорода потребуется $0,05$ моль/дм³, что близко к растворимости кислорода в углеводородах. Если учесть, что превращается только часть углеводородов, растворенного кислорода хватит с избытком для реакций крекинга и изомеризации.

Кислород не только дает энергию для превращений, но и способствует генерации активных частиц. Процесс окисления углеводородов начинается с образования гидропероксидов [3]



Затем пероксиды распадаются

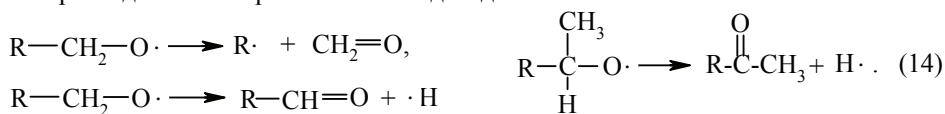


Энергия активации распада приблизительно равна энергии связи $-O-O-$ в пероксиде и составляет $115 \dots 172$ кДж/моль, а энергия связей $C-C$ – 322 кДж/моль и $C-H$ – 413 кДж/моль – значительно выше. Таким образом, наличие растворенного кислорода позволяет снизить температуру процесса образования свободных радикалов до 200 °C или ниже.

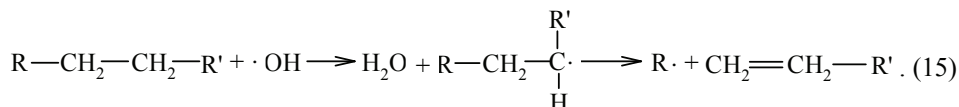
Радикалы $R_3C-O\cdot$ реагируют с окружающими молекулами, образуя спирты и углеводородные радикалы



либо распадаются с образованием альдегидов и кетонов

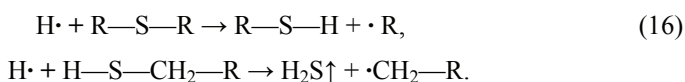


При дальнейшем окислении появляются кислоты. Образующиеся радикалы R, OH, H· могут реагировать со смолистыми веществами, приводя к их расщеплению и окислению



Итак, наша гипотеза, объясняющая изменение состава топлива при обработке в активаторе, заключается в инициировании процессов крекинга, энергия для которых выделяется в реакциях растворенного кислорода. Кроме того, кислород вызывает генерацию активных частиц – свободных радикалов и накопление гидропероксидов.

Эффект уменьшения содержания смол, по нашему предположению, объясняется следующим. Гидропероксиды, образованные смолами, распадаются по схемам, приведенным выше (12)–(14). Эти процессы приводят к деструкции молекул смолистых веществ. Уменьшение содержания серы также объяснимо в рамках нашей гипотезы. В цепной радикальной реакции образуется некоторое количество атомарного водорода. Этот водород способен взаимодействовать с сероорганическими соединениями



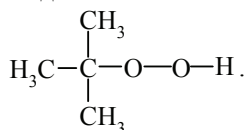
При этом сероводород улетучивается, и содержание серы в топливе снижается.

К снижению расхода топлива приводит уменьшение молекулярной массы компонентов топлива. Кроме того, образование кислородосодержащих соединений: кетонов, спиртов, эфиров, – способствует увеличению полноты сгорания. Лучшее сгорание способствует увеличению к.п.д. двигателя, что также способствует снижению расхода топлива.

Уменьшение содержания монооксида углерода и сажи также согласуется с улучшением условий горения, обусловленным кислородосодержащей органикой. Эти же соединения способствуют снижению содержания в выхлопе оксидов азота.

Изменение состава топлива при хранении мы объясняем следующим предположением. В топливе при активаторной обработке могут образоваться активные частицы: ионы и радикалы. Эти частицы очень реакционноспособны. Ионы быстро нейтрализуются. Радикалы инициируют цепи превращений. Их продолжительность значительно больше, чем ионных реакций. Однако длительное время радикалы (за исключением таких, как трифенилметил (C₆H₅)₃C) не могут существовать. Причина длительных превращений может заключаться в другом агенте.

Таковыми агентами могут быть гидропероксиды, образовавшиеся в активаторе. Например, третичные из них обладают повышенной устойчивостью



Эти соединения обладают повышенной реакционной способностью и, распадаясь, генерируют свободные радикалы, инициирующие цепные реакции. Состав топлива при хранении после обработки может изменяться в результате реакций первично образовавшихся гидропероксидов.

Эта гипотеза может объяснить и эффект неаддитивности состава при смешении обработанного в активаторе топлива с необработанным. Согласно предложенному механизму превращения продолжают и в смеси благодаря наличию активных веществ – гидропероксидов.

Заключение

Предварительный вывод о возрастании теплотворной способности активированного топлива требует дополнительного анализа и проверки, базирующихся на следующих исследованиях:

- точное измерение массы образца до и после активации;
- разработка методики, позволяющей уловить легколетучие и газообразные компоненты, образующиеся при активации;
- измерение содержания растворенного кислорода в образцах;
- калориметрические измерения теплот сгорания.

В результате механоактивации углеводородного топлива, по нашему мнению, происходит самоорганизация посредством цепных реакций с участием свободных радикалов, растворенного кислорода и гидропероксидов с последующим изменением состава углеводородного топлива.

Активатор прошел апробацию на базе ФГБОУ ВПО «Воронежский авиационный инженерный университет» и в Объединенном центре промышленных испытаний г. Рочестер, США, и может быть установлен на любые транспортные средства с двигателями внутреннего сгорания: автомобили всех типов, сельхозмашины, спецтехнику, водный транспорт, а также использоваться на АЗС. В ноябре 2011 года активатор награжден медалью и дипломом 12 специализированной выставки «Изделия и технологии двойного назначения. Диверсификация ОПК» (МВЦ «Крокус ЭКСПО», Россия, Москва).

Список литературы

1. Перник, А.Д. Проблемы кавитации / А.Д. Перник. – 2-е изд., испр. и доп. – Л. : Судостроение, 1966. – 435 с.
2. Рой, Н.А. Возникновение и протекание ультразвуковой кавитации. Обзор / Н.А. Рой // Акустический журнал. – 1957. – Т. 3, № 1. – С. 3–18.
3. Петров, А.А. Органическая химия : учеб. для вузов / А.А. Петров, Х.В. Бальян, А.Т. Трощенко ; под ред. М.Д. Стадничука. – 5-е изд., перераб. и доп. – СПб. : Иван Фёдоров, 2002. – 624 с.
4. Арешидзе, Х.И. Исследования в области химии нефти / Х.И. Арешидзе. – Тбилиси : Мецниереба, 1980. – 235 с.
5. Пат. 2411074 Российская Федерация, МПК В 01 F13/10. Комбинированный статический смеситель-активатор / Воробьев Ю.В., Тетерюков В.Б. ; заявитель и патентообладатель Воробьев Ю.В., Тетерюков В.Б. – № 2009124923/05 ; заявл. 01.07.2009 ; опубл. 10.02.2011, Бюл. № 4. – 8 с.

Chemical Processes in Organic Liquids Initiated by Hydrodynamic Activator

Yu.V. Vorobyov¹, A.P. Kuzmin²

Departments: “Theory of Machines and Machine Parts” (1);
“Chemistry”, TSTU (2); chemistry@nnn.tstu.ru

Key words and phrases: activator; cavitation; cracking; free radicals; hydroperoxides; motor fuel; oxidation.

Abstract: Physical and chemical mechanisms of the processes in the hydrodynamic activator, leading to changes in a number of properties of motor fuel, have been analyzed and proposed. Cavitation and the formation of free radicals and hydroperoxides have been adopted as the main main factors.

Die vom hydrodynamischen Aktivator initialisierenden chemischen Prozesse in den organischen Flüssigkeiten

Zusammenfassung: Es ist die Analyse erfüllt und es ist den physikalisch-chemische Mechanismus der Prozesse im hydrodynamischen Aktivator, die zur Veränderung der Eigenschaften des Motorenkraftstoffes führen, vorgeschlagen. Als Hauptfaktoren sind die Kavitation und die Bildung der freien Radikalen und auch der Hydroperoxiden angenommen.

Processus chimiques dans les liquides organiques initiés par un activateur hydrodynamique

Résumé: Est effectuée une analyse et proposé un mécanisme physique et chimique des processus dans un activateur hydrodynamique amenant au changement d'un groupe de propriétés du combustible de moteur. En qualité des facteurs essentiels sont adoptées la cavitation et la formation des radicaux libres ainsi que des hydroperoxydes.

Авторы: *Воробьев Юрий Валентинович* – доктор технических наук, профессор кафедры «Теория машин, механизмов и детали машин»; *Кузьмин Александр Петрович* – кандидат технических наук, старший преподаватель кафедры «Химия», ФГБОУ ВПО «ТГТУ».

Рецензент: *Килимник Александр Борисович* – доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой «Химия», ФГБОУ ВПО «ТГТУ».
