

(12) МЕЖДУНАРОДНАЯ ЗАЯВКА, ОПУБЛИКОВАННАЯ В СООТВЕТСТВИИ С
ДОГОВОРом О ПАТЕНТНОЙ КООПЕРАЦИИ (РСТ)

(19) ВСЕМИРНАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ
Международное бюро



(43) Дата международной публикации:
18 апреля 2002 (18.04.2002)

(10) Номер международной публикации:
WO 02/30811 A1

(51) Международная патентная классификация ⁷:
C01B 3/38

Moscow (RU)].

(21) Номер международной заявки: PCT/RU01/00401

(81) Указанные государства (национально): AU, BR, CA, CN, JP, KR, KZ, MX, NO, TR, UA, US, VN, ZA.

(22) Дата международной подачи:
8 октября 2001 (08.10.2001)

(84) Указанные государства (регионально): евразийский патент (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), европейский патент (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

(25) Язык подачи: русский

(26) Язык публикации: русский

(30) Данные о приоритете:
2000125343 9 октября 2000 (09.10.2000) RU

Опубликована
С отчётом о международном поиске.

(71) Заявитель и

(72) Изобретатель: ПИСКУНОВ Семён Евсеевич
[RU/RU]; 119620 Москва, ул. 50 лет Октября, д. 5,
корп. 2, кв. 15 (RU) [PISKUNOV, Semen Evseevich,

В отношении двухбуквенных кодов, кодов языков и других сокращений см. «Пояснения к кодам и сокращениям», публикуемые в начале каждого очередного выпуска Бюллетеня РСТ.



WO 02/30811 A1

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING A SYNTHESIS GAS

(54) Название изобретения: СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ СИНТЕЗ-ГАЗА

(57) Abstract: The invention relates to the production of a synthesis gas. The inventive method for producing synthesis gas consists in a partial oxidation of hydrocarbon raw material by an oxidising agent in a compression type internal combustion engine with an excess oxidant ratio less than 0.8. In order to activate the process, partial oxidation initiators in a quantity less than 10 % of the hydrocarbon raw material are supplied to the piston-swept volume of the internal combustion engine. The compression ratio for the compression type internal combustion engine is chosen and/or adjusted from 13 to 30. The working surfaces of the compression type internal combustion engine are made of material and /or coated with materials, which activate the partial oxidation process.

[Продолжение на след. странице]



(57) Реферат:

Изобретение предназначено для получения синтез-газа. Способ получения синтез-газа включает парциальное окисление углеводородного сырья окислителем в двигателе внутреннего сгорания компрессионного типа при коэффициенте избытка окислителя менее 0,8, подачу для активизации процесса в рабочий объем двигателя внутреннего сгорания компрессионного типа инициаторов парциального окисления в количестве менее 10 % об. к углеводородному сырью. Степень сжатия двигателя внутреннего сгорания компрессионного типа выбирают и/или регулируют от 13 до 30 и рабочие поверхности двигателя внутреннего сгорания компрессионного типа изготавливают из материалов и/или покрывают материалами, активирующими процесс парциального окисления.

Способ получения синтез-газа

Область техники

Изобретение относится к технологии переработки углеводородного сырья, в частности к получению синтез-газа из углеводородного сырья в компрессионном химическом реакторе (КХР), и может быть использовано в нефтедобывающих отраслях, в нефтяной и газовой промышленности и т.д.

Уровень техники

Известен способ получения синтез-газа в двигателе внутреннего сгорания компрессионного типа из смеси газообразного углеводородного сырья и воздуха (патент РФ № 2096313, кл. С 01 В 03/36).

Наиболее близким предлагаемому способу является способ получения синтез-газа путем парциального окисления смеси углеводородного сырья с воздухом при отношении количества кислорода в смеси к количеству углеводородного сырья $\alpha = 0,5-0,8$. Смесь сжимают поршнем в объеме цилиндра двигателя внутреннего сгорания компрессионного типа до возникновения самовоспламенения и получения температуры 1300-2300°C на период $10^{-3} - 10^{-2}$ с. Процесс окисления активизируют подачей продуктов парциального окисления в количестве 10-20% об. к исходному сырью, введенному в количестве 90-80 % об., (патент РФ № 2119888, кл. С 01 В 03/36).

Основным недостатком прототипа является большое количество

продуктов парциального окисления (10-20% об. к исходному сырью), направляемых на активизацию технологического процесса, это приводит к уменьшению выхода продуктов парциального окисления и к повышению удельной себестоимости продуктов процесса, так как в качестве инициаторов используют продукты парциального окисления компрессионного химического реактора (КХР). Недостатком также является использование в качестве окислителя только воздуха.

Описание изобретения

В изобретении предлагается решение следующих задач:

1. Улучшение качества синтез-газа и расширение диапазона отношения H_2/CO .
2. Увеличение производительности технологического процесса.
3. Снижение удельной себестоимости продуктов процесса.
4. Расширение ряда оборудования ДВС.

Эти задачи решаются в способе получения синтез-газа, включающем парциальное окисление углеводородного сырья окислителем в двигателе внутреннего сгорания компрессионного типа при коэффициенте избытка окислителя менее 0,8, подачу для активизации процесса в рабочий объем двигателя внутреннего сгорания компрессионного типа инициаторов парциального окисления в количестве

менее 10 % об. к углеводородному сырью. Степень сжатия двигателя внутреннего сгорания компрессионного типа выбирают и/или регулируют от 13 до 30 и рабочие поверхности двигателя внутреннего сгорания компрессионного типа изготавливают из материалов и/или покрывают материалами, активирующими процесс парциального окисления. Коэффициент избытка окислителя - это мольное отношение фактически затраченного количества кислорода к стехиометрическому.

В рабочий объем двигателя внутреннего сгорания компрессионного типа подают водяной пар и/или диоксид углерода.

Углеводородное сырье и/или инициаторы парциального окисления и/или водяной пар, и/или диоксид углерода, и/или окислитель подают в рабочий объем в цикле сжатия рабочей смеси.

Инициаторы и/или окислитель, и/или водяной пар, и/или диоксид углерода, и/или углеводородное сырье подают в линию подачи инициаторов парциального окисления.

Рабочую смесь из углеводородного сырья окислителя подогревают до температуры, обеспечивающей проведение процесса парциального окисления.

Инициаторы парциального окисления и/или углеводородное сырье, и/или водяной пар, и/или диоксид углерода, и/или окислитель подают через каталитический реактор в рабочий объем двигателя внутреннего сгорания компрессионного типа.

Для инициирования процесса парциального окисления используют остающиеся в рабочем объеме двигателя внутреннего сгорания компрессионного типа продукты парциального окисления.

Дополнительно используют систему(ы) зажигания.

Процесс протекает при различных оборотах вращения двигателя внутреннего сгорания компрессионного типа.

Выбирают и/или регулируют фазы газораспределения двигателя.

В предлагаемом способе для активизации процесса парциального окисления подают инициаторы парциального окисления в количестве менее 10 % об. к исходному сырью. В качестве инициаторов используются продукты парциального окисления, как выработанные в ДВС, так и от внешнего источника, водород, углеводороды, соединения азота, металлоорганические соединения, оксигенаты и их смеси, эфиры, отходы химических процессов и производств, в которых содержатся инициирующие компоненты и т.д. И/или углеводородное сырье (в и/или паровой, и/или жидкой, и/или газообразной фазе(ах)), и/или водяной пар, и/или диоксид углерода, и/или инициаторы подают в линию подачи инициаторов парциального окисления и/или в рабочий объем ДВС в цикле сжатия рабочей смеси.

В рабочий объем ДВС подают и/или водяной пар и/или диоксид углерода, для проведения этих(ого) процессов(а) парциального окисления рабочую смесь подогревают до температуры, обеспечивающей проведение

процесса, подогрев рабочей смеси осуществляют и в других технологических операциях. Подогрев рабочей смеси осуществляют до 350°С в зависимости от состава рабочей смеси (углеводородного сырья и др. компонентов) и требования к качеству продуктов парциального окисления, в частности соотношения H_2/CO .

В линию подачи инициаторов подают и/или инициаторы, и/или окислитель, и/или водяной пар, и/или диоксид углерода, эти составляющие подают непосредственно и/или в рабочий объем ДВС, и/или в каталитический реактор, а затем в рабочий объем ДВС.

Технологический процесс проводят в двигателях внутреннего сгорания различных типов (поршневых, Ванкеля и т.д.). Рабочие поверхности ДВС изготавливают из каталитически активных материалов и/или на рабочие поверхности наносят каталитически активные композиции и/или элементы, способствующие проведению процесса парциального окисления, в частности, за счет снижения тепловых потерь, повышения температуры стенки рабочего объема (цилиндра, корпуса и т.п.), рабочего органа (поршня, ротора и т.п.) и т.д.

Технологический процесс протекает при различных оборотах двигателя в диапазоне от 100 до 10000 об. в мин., степенях сжатия от 13 до 30. Вентиляция рабочего(их) объема(ов) ДВС необходима для удаления

продуктов сгорания воздухом. При процессе парциального окисления в ДВС (КХР) подают рабочую смесь, содержащую углеводородное сырье и другие ценные компоненты, которые вентилируются через рабочий объем, в связи с этим для каждого КХР и/или выбирают и/или регулируют фазы газораспределения.

Промышленная применимость.

Способ осуществляется следующим образом (фиг.1)

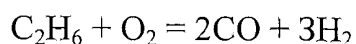
В смеситель 1 подают окислитель и углеводородное сырье с коэффициентом избытка окислителя менее 0,8. Далее рабочая смесь поступает в рабочий объем 2, в частности цилиндр(ы) ДВС компрессионного типа, где сжимается рабочим органом 3, в частности поршнем, до самовоспламенения и осуществления реакций парциального окисления, с последующим расширением, охлаждением и выводом продуктов парциального окисления, в частности синтез-газа, из рабочего объема. Для активизации процесса в рабочий объем ДВС подают инициаторы парциального окисления до 10 % об. к исходному сырью. В качестве инициаторов парциального окисления используются продукты парциального окисления как выработанные в ДВС, так и от внешнего источника, а также водород, углеводороды, соединения азота, металлоорганические соединения, оксигенаты и их смеси, эфиры, отходы химических процессов и производств, содержащие иницирующие

компоненты, и тому подобное.

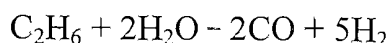
Затем процесс повторяется.

В качестве окислителя используют воздух и/или воздух, обогащенный кислородом, и/или кислород.

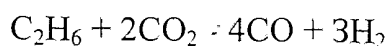
Для изменения качественного состава синтез-газа в ДВС подают водяной пар (H_2O) и/или диоксид углерода, в результате, например, для метана получают соотношение H_2/CO в синтез газе в интервале от единицы до трех. В этом случае рабочую смесь (углеводородное сырье например, метан, окислитель, водяной пар и/или диоксид углерода) нагревают до температуры, обеспечивающей проведение технологического процесса. Нагрев рабочей смеси может быть необходим при других технологических операциях. Качественный состав продуктов парциального окисления может изменяться при применении различных видов углеводородного сырья и других компонентов рабочей смеси. Так, например, для этана мольное соотношение и состав синтез-газа меняется в зависимости от подаваемых компонентов (водяной пар или диоксид углерода).



мольное соотношение $H_2/CO = 1,5$



мольное соотношение $H_2/CO = 2,5$



мольное соотношение $H_2/CO = 0,75$.

Для других составов углеводородного сырья и компонентов рабочей смеси также меняются количество, качество и состав продуктов парциального окисления. Углеводородное сырье подают в газообразный, и/или в жидкой, и/или паровой фазах(е).

Углеводородное сырье и/или инициаторы, и/или водяной пар, и/или диоксид углерода, и/или окислитель могут подаваться в линию подачи инициаторов, затем смесь подают в рабочий объем 3 и/или смесь подают в рабочий объем через каталитический блок 5 (реактор).

И/или углеводородное сырье, и/или инициаторы, и/или водяной пар, и/или диоксид углерода подают в рабочий объем под давлением в цикле сжатия рабочей смеси.

Рабочие поверхности ДВС и/или изготавливают из материалов, и/или покрывают материалами, которые активизируют процесс парциального окисления. Для активизации процесса парциального окисления используют оставшиеся в рабочем объеме продукты парциального окисления.

В технологическом процессе дополнительно могут использоваться системы зажигания двигателя внутреннего сгорания 4.

В ходе технологического процесса в ДВС генерируется механическая энергия, которую можно использовать для получения электроэнергии в

генераторе, установленном на валу ДВС, или для привода других механизмов, в частности, компрессора и т.д.

Предлагаемый способ был осуществлен на одноцилиндровом ДВС (типа КАМАЗ-740). Примеры осуществления способа отражены в таблице.

Таблица

№	Состав углеводородного сырья, % об.	Расход углеводородного сырья, $\text{нм}^3/\text{ч}$	Расход инициатора, $\text{нм}^3/\text{ч}$	Вода или водяной пар, $\text{кг}/\text{ч}$	Температура предварительного подогрева, $^{\circ}\text{C}$	α	Обогащение окислителя кислородом, % об.	Состав синтез-газа, % об./сух/
1	CH_4 -99,2 N_2 -0,8	7,4	-----	-----	100	0,7	воздух	H_2 -16,8 CO -12,5 CH_4 -0,3 CO_2 -1,3
2	CH_4 -99,2 N_2 -0,8	14,68	-----	-----	-----	0,26	40,2	H_2 -47,3 CO -24,1 CH_4 -0,05 CO_2 -0,41
3	CH_4 -99,2 N_2 -0,8	12,3	синтез-газ 1,6	0,3	120	0,33	35	H_2 -41,2 CO -19,1 CH_4 -0,21 CO_2 -0,42
4	CH_4 -97,3 C_3H_8 -2,0 N_2 -0,7	11,8	-----	-----	100	0,3	35	H_2 -40,3 CO -22,2 CH_4 -0,45 CO_2 -0,37
5	CH_4 -99,2 N_2 -0,8	10,0	синтез-газ 2,4	-----	-----	0,28	воздух	H_2 -27,8 CO -14,1 CH_4 -0,2 CO_2 -0,48

Формула изобретения

1. Способ получения синтез-газа, включающий парциальное окисление углеводородного сырья окислителем в двигателе внутреннего сгорания компрессионного типа при коэффициенте избытка окислителя менее 0,8, подачу для активизации процесса в рабочий объем двигателя внутреннего сгорания компрессионного типа инициаторов парциального окисления, отличающийся тем, что инициаторы подают в количестве менее 10 % об. к углеводородному сырью, степень сжатия двигателя внутреннего сгорания компрессионного типа выбирают и/или регулируют от 13 до 30 и рабочие поверхности двигателя внутреннего сгорания компрессионного типа изготавливают из материалов и/или покрывают материалами, которые активизируют процесс парциального окисления.

2. Способ по п. 1, отличающийся тем, что в рабочий объем двигателя внутреннего сгорания компрессионного типа подают водяной пар и/или диоксид углерода.

3. Способ по п.п. 1 или 2, отличающийся тем, что углеводородное сырье и/или инициаторы парциального окисления, и/или водяной пар, и/или диоксид углерода, и/или окислитель подают в рабочий объем в цикле сжатия рабочей смеси.

4. Способ по любому из п.п. 1-3, отличающийся тем, что

инициаторы и/или окислитель, и/или водяной пар, и/или диоксид углерода, и/или углеводородное сырье подают в линию подачи инициаторов парциального окисления.

5. Способ по любому из п.п. 1-4, отличающийся тем, что рабочую смесь из углеводородного сырья и окислителя подогревают до температуры, обеспечивающей проведение процесса парциального окисления.

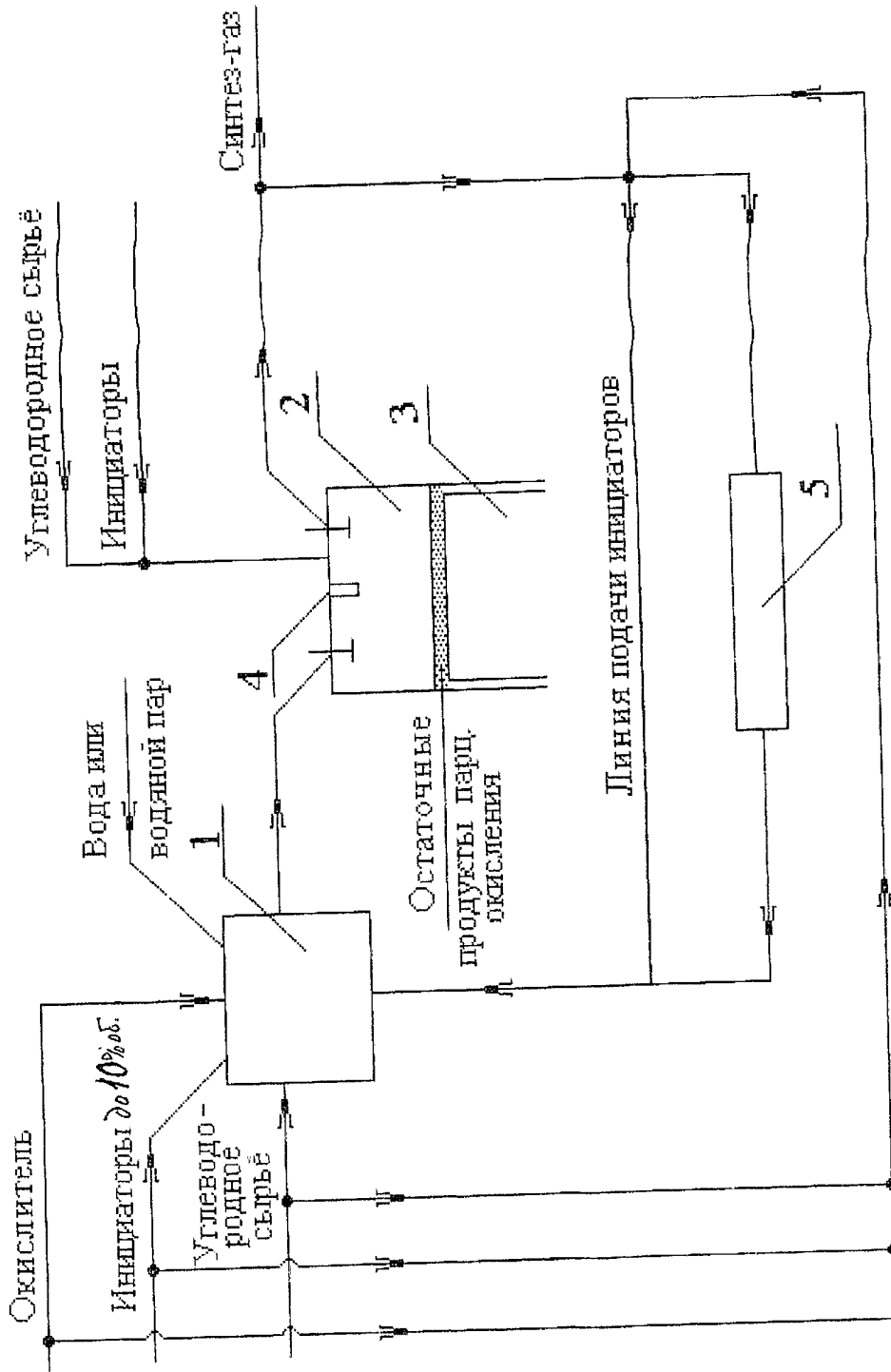
6. Способ по любому из п.п. 1-5, отличающийся тем, что инициаторы парциального окисления и/или углеводородное сырье, и/или водяной пар, и/или диоксид углерода, и/или окислитель подают через каталитический реактор в рабочий объем двигателя внутреннего сгорания компрессионного типа.

7. Способ по любому из п.п. 1-6, отличающийся тем, что для инициирования процесса парциального окисления используют остающиеся в рабочем объеме двигателя внутреннего сгорания компрессионного типа продукты парциального окисления.

8. Способ по любому из п.п. 1-7, отличающийся тем, что дополнительно используют систему(ы) зажигания.

9. Способ по любому из п.п. 1-8, отличающийся тем, что процесс протекает при различных оборотах вращения двигателя внутреннего сгорания компрессионного типа.

10. Способ по любому из п.п. 1-9, отличающийся тем, что выбирают и/или регулируют фазы газораспределения двигателя.



ФИГ.1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/RU01/00401

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C 01 B 3/38 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C 01 B 3/24, 3/26, 3/32, 3/34, 3/36, 3/38 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	RU 2119888 C1 (TK SIBUR NN), 10 January 1998 (10.01.98)	1-10
A	RU 2096313 C1 (EXPERIMENTALNY KOMPLEX "NOVYE ENERGETICHESKIE TEKHNologii" OBIEDINENNOGO INSTITUTA VYSOKIKH TEMPERATUR RAN et al.), 20 November 1997 (20.11.97)	1-10
A	EP 0855366 A1 (HALDOR TOPSOE A/S), 29.07.1998;	1-10
A	EP 0303438 A2 (DAVY MCKEE CORPORATION), 15.02.1989	1-10
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 03 December 2001 (03.12.01)		Date of mailing of the international search report 10 January 2002 (10.01.02)
Name and mailing address of the ISA/ RU		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

ОТЧЕТ О МЕЖДУНАРОДНОМ ПОИСКЕ

Международная заявка №
PCT/RU01/00401

A. КЛАССИФИКАЦИЯ ПРЕДМЕТА ИЗОБРЕТЕНИЯ: С 01 В 3/38

Согласно международной патентной классификации (МПК-7)

B. ОБЛАСТИ ПОИСКА:

Проверенный минимум документации (система классификации и индексы) МПК-7:

С 01 В 3/24, 3/26, 3/32, 3/34, 3/36, 3/38

Другая проверенная документация в той мере, в какой она включена в поисковые подборки:

Электронная база данных, использовавшаяся при поиске (название базы и, если, возможно, поисковые термины):

C. ДОКУМЕНТЫ, СЧИТАЮЩИЕСЯ РЕЛЕВАНТНЫМИ:

Категория*	Ссылки на документы с указанием, где это возможно, релевантных частей	Относится к пункту №
A	RU 2119888 C1 (ТК СИБУР НН), 10.10.1998;	1-10
A	RU 2096313 C1 (ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЙ КОМПЛЕКС "НОВЫЕ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ" ОБЪЕДИНЕННОГО ИНСТИТУТА ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУР РАН и др.), 20.11.1997	1-10
A	EP 0855366 A1 (HALDOR TOPSOE A/S), 29.07.1998;	1-10
A	EP 0303438 A2 (DAVY MCKEE CORPORATION), 15.02.1989	1-10

следующие документы указаны в продолжении графы C.

данные о патентах-аналогах указаны в приложении

* Особые категории ссылок документов

A документ, определяющий общий уровень техники

E более ранний документ, но опубликованный на дату международной подачи или после нее

O документ, относящийся к устному раскрытию, экспонированию и т.д.

P документ, опубликованный до даты международной подачи, но после даты непринятия приоритета и т.д.

T более поздний документ, опубликованный после даты приоритета и приведенный для понимания изобретения

X документ, имеющий наиболее близкое отношение к предмету поиска, порочащий новизну и изобретательский уровень

Y документ, порочащий изобретательский уровень в сочетании с одним или несколькими документами той же категории

& документ, являющийся патентом-аналогом

Дата действительного завершения международного поиска: 03 декабря 2001 (03.12.2001)

Дата отправки настоящего отчета о международном поиске: 10 января 2002 (10.01.2002)

Наименование и адрес Международного поискового органа:
Федеральный институт промышленной собственности
Россия, 121858, Москва, Бережковская наб., 30-1
Факс: 2-43-3337, телегайн: 114818 ПОДАЧА

Уполномоченное лицо:
Н. Целикова
Телефон № (095)240-25-91