

РСТ

ВСЕМИРНАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ
Международное бюро



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

<p>(51) Международная классификация изобретения⁶: C10L 3/00</p>	<p>A1</p>	<p>(11) Номер международной публикации: WO 99/20716 (43) Дата международной публикации: 29 апреля 1999 (29.04.99)</p>
<p>(21) Номер международной заявки: PCT/RU98/00339 (22) Дата международной подачи: 21 октября 1998 (21.10.98) (30) Данные о приоритете: 97117509 21 октября 1997 (21.10.97) RU (60) Основная заявка или охранный документ: (63) Является продолжением (ПР) или частичным продолжением (ЧПР) более ранней заявки: US 08/680.639 (ЧПР) Подана ... (дата не указана) (71)(72) Заявители и изобретатели: АЗАТЯН Вилен Вагаршович [RU/RU]; 142432 Московская обл., Черноголовка, Школьный бульвар, д. 13, кв. 39 (RU) [AZATYAN, Vilen Vagarshovich, Moscow (RU)]. АЙ-ВАЗЯН Рафик Грантович [RU/RU]; 142432 Московская обл., Черноголовка, Школьный бульвар, д. 14, кв. 194 (RU) [AIVAZYAN, Rafik Grantovich, Moscow (RU)]. БЕРЕЗКИН Виктор Григорьевич [RU/RU]; 117333 Москва, Университетский пр., д. 6, корп. 3, кв. 18 (RU) [BEREZKIN, Viktor Grigorievich, Moscow (RU)]. КАЛАЧЕВ Владимир Иванович [RU/RU]; 142432 Московская обл., Черноголовка, Школь-</p>		<p>ный бульвар, д. 16, кв. 746 (RU) [KALACHEV, Vladimir Ivanovich, Moscow (RU)]. МЕРЖАНОВ Александр Григорьевич [RU/RU]; 142432 Московская обл., Черноголовка, ул. Третья, д. 3, кв. 2 (RU) [MERZHANOV, Alexandr Grigorievich, Moscow (RU)]. (74) Агент: ОШАРИНА Лариса Алексеевна; 113054 Москва, Павелецкая пл., Валовая ул., д. 1 (RU) [OSHARINA, Larisa Alexeevna, Moscow (RU)]. (81) Указанные государства: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, 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), патент АРИПО (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), патент ОАПИ (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).</p> <p>Опубликована <i>С отчётом о международном поиске.</i></p>
<p>(54) Title: HYDROGEN-CONTAINING FUEL (54) Название изобретения: ТОПЛИВО НА ОСНОВЕ ВОДОРОДА (57) Abstract The present invention pertains to the fuel industry and more precisely relates to a hydrogen-containing fuel that also comprises up to 50 vol.% of carbon oxide. This fuel can be used in various types of power-generating systems or engines which operate according to the combustion principles, such as internal combustion engines, gas-turbine apparatus and industrial furnaces. This invention essentially relates to a fuel comprising inhibiting additives which include at least one hydrocarbon selected from the following homologous series: olefinic, aliphatic hydrocarbons with a standard structure or an iso-structure as well as cyclic hydrocarbons including aromatic hydrocarbons having from 1 to 8 carbon atoms in their molecule. These inhibiting additives may also consist in mixtures of two or more of said hydrocarbons. This fuel also includes a hydrogen-air combustible mixture which contains the synthesis product of hydrogen from ammonia. This fuel may also contain as hydrogen-air mixture an additional amount of up to 50 vol.% of carbon monoxide.</p>		

Изобретение относится к топливной промышленности, в частности к топливу на основе водорода, содержащему до 50 об. % оксида углерода. Оно может быть использовано в различного типа энергетических установках и двигателях, основанных на процессах горения, в том числе в двигателях внутреннего сгорания, газотурбинных установках, промышленных печах.

Сущность изобретения: предложено использовать топливо, содержащее добавки-ингибиторы, включающие по меньшей мере один углеводород из гомологических рядов алифатических, олефиновых углеводородов нормальной и изоструктуры, циклических углеводородов, в том числе ароматических, содержащих в молекуле от 1 до 8 атомов углерода, смеси из двух и более указанных углеводородов, а также горючую водородо-воздушную смесь, содержащую продукт синтеза водорода из аммиака. В качестве водородо-воздушной смеси оно дополнительно содержит до 50 об. % монооксида углерода.

ИСКЛЮЧИТЕЛЬНО ДЛЯ ЦЕЛЕЙ ИНФОРМАЦИИ

Коды, используемые для обозначения стран-членов РСТ на титульных листах брошюр, в которых публикуются международные заявки в соответствии с РСТ.

AL	Албания	GE	Грузия	MR	Мавритания
AM	Армения	GH	Гана	MW	Малави
AT	Австрия	GN	Гвинея	MX	Мексика
AU	Австралия	GR	Греция	NE	Нигер
AZ	Азербайджан	HU	Венгрия	NL	Нидерланды
BA	Босния и Герцеговина	IE	Ирландия	NO	Норвегия
BB	Барбадос	IL	Израиль	NZ	Новая Зеландия
BE	Бельгия	IS	Исландия	PL	Польша
BF	Буркина-Фасо	IT	Италия	PT	Португалия
BG	Болгария	JP	Япония	RO	Румыния
BJ	Бенин	KE	Кения	RU	Российская Федерация
BR	Бразилия	KG	Киргизстан	SD	Судан
BY	Беларусь	KP	Корейская Народно-Демократическая Республика	SE	Швеция
CA	Канада	KR	Республика Корея	SG	Сингапур
CF	Центрально-Африканская Республика	KZ	Казахстан	SI	Словения
CG	Конго	LC	Сент-Люсия	SK	Словакия
CH	Швейцария	LI	Лихтенштейн	SN	Сенегал
CI	Кот-д'Ивуар	LK	Шри Ланка	SZ	Свазиленд
CM	Камерун	LR	Либерия	TD	Чад
CN	Китай	LS	Лесото	TG	Того
CU	Куба	LT	Литва	TJ	Таджикистан
CZ	Чешская Республика	LU	Люксембург	TM	Туркменистан
DE	Германия	LV	Латвия	TR	Турция
DK	Дания	MC	Монако	TT	Тринидад и Тобаго
EE	Эстония	MD	Республика Молдова	UA	Украина
ES	Испания	MG	Мадагаскар	UG	Уганда
FI	Финляндия	MK	Бывшая югославская Республика Македония	US	Соединенные Штаты Америки
FR	Франция	ML	Мали	UZ	Узбекистан
GA	Габон	MN	Монголия	VN	Вьетнам
GB	Великобритания			YU	Югославия
				ZW	Зимбабве

ТОПЛИВО НА ОСНОВЕ ВОДОРОДА

Изобретение относится к топливной промышленности, в частности к топливу на основе водорода, которое может
5 быть использовано в различного типа энергетических установках и двигателях, основанных на процессах горения, в том числе в двигателях внутреннего сгорания, газотурбинных установках, включая генераторы, а также в промышленных печах.

10 Водород является перспективным промышленным энергоносителем и рациональным топливом для энергетических установок, в том числе двигателей внутреннего сгорания (ДВС) и газотурбинных двигателей. Важнейшими достоинствами водородного топлива являются: его
15 большая теплота сгорания, составляющая 143,06 МДж/кг, что более чем в 4 раза превышает теплоту сгорания условного углеводородного топлива, экологическая чистота как самого водорода, так и продукта его сгорания - воды, а также низкая вязкость водорода, облегчающая его транспортировку
20 по трубопроводам. Водород является многотоннажным целевым и побочным продуктом в различных производствах.

Несмотря на указанные достоинства, использование водорода в качестве топлива и энергоносителя сильно ограничено следующими особенностями его воспламенения и
25 горения, затрудняющими обращение с ним:

- очень легкая воспламеняемость, проявляющаяся в необычно широких концентрационных пределах воспламенения в воздухе и малых мощностях минимального импульса (теплового, искрового и т.п.), способного инициировать горение.
30 Концентрационная область воспламенения водорода значительно шире, чем у углеводородов, а поджигающие мощности значительно меньше;

- высокие скорости распространения пламени, превышающие скорость пламени бензиновой горючей смеси в 7-8 раз;
- короткие периоды задержки воспламенения водородо-воздушных смесей;
- 5 - легкий переход горения в режим цепно-теплового взрыва и в детонацию.

Последние три из перечисленных выше особенностей приводят к тому, что в двигателе внутреннего сгорания горючая смесь воспламеняется задолго до достижения
10 требуемой степени сжатия, порой пламя проскакивает в приводящие патрубки или переходит в режим взрыва. Все это обуславливает нестабильность и "жесткость" работы двигателя, приводит к ударной нагрузке, "стuku" детонационного типа. В результате двигатель быстро
15 изнашивается, снижается его мощность. Воспламенение водородо-воздушной смеси во всасывающих патрубках нарушает устойчивость работы ДВС, приводя к его остановке.

Широкие концентрационные пределы и чувствительность к иницирующим источникам затрудняют безопасную
20 транспортировку и хранение водородного топлива, что является одной из причин его ограниченного использования.

Известно топливо для энергетических установок на основе водорода, к которому добавляют бензин с целью улучшения эксплуатационных характеристик топлива (заявка
25 Японии N 587488, C 10 L 1/12, 1983). Однако, поскольку бензин - это смесь жидких углеводородов, содержащих в молекуле от 5 до 12 атомов углерода и кипящих при 30°C и выше (иногда также со следами растворенного бутана), то использование такой добавки фактически не устраняет
30 недостатки, с точки зрения экологии. Кроме того, поскольку состав бензина фиксирован в рамках каждой марки, то

влиять на режим горения возможно только путем изменения количества добавки, что сильно ограничивает возможности регулирования. Недостатком использования бензина в качестве добавки является и то, что при этом
5 требуются сложные конструкции, обеспечивающие не только регулируемое парообразование бензина перед его смешением с водородом, но также контроль над изменяющимся во времени составом газовой фазы вследствие фракционирования жидкости.

10 В указанной заявке говорится об использовании топлива с добавкой бензина только в ДВС. Для использования в других областях, в том числе, например, для обеспечения безопасности транспортировки, хранения и в другого типа энергетических установках, использование бензина в
15 качестве добавки к водороду не рассматривалось. Он неудобен из-за наличия в нем тяжелых фракций (9° - 12°C).

Наиболее близким к заявляемому является топливо на основе водорода, предложенное для ДВС, содержащее водородо-воздушную смесь и 2 - 27 об.% одного из
20 простейших олефиновых углеводородов - этилена, пропилена или бутилена (патент РФ N 2028369, C10 I3/00, 1995).

Существенным недостатком этого топлива является ограниченная возможность варьирования его свойств, т.е. характеристик горения. Обусловлено это тем, что поскольку
25 в качестве добавки используется лишь один из указанных выше трех углеводородов одного и того же гомологического ряда, имеющих вследствие этого близкие химические свойства, то варьирование характеристик горения возможно только путем изменения количества добавленного
30 углеводорода. Это сильно сужает возможности регулирования горения. Кроме того, использование только

однокомпонентного ингибитора предполагает обязательное выделение его из смесей других соединений, в том числе углеводородов. Это значительно повышает стоимость топлива. В упомянутом патенте предлагается для указанного
5 топлива относительно узкая область использования, а именно применение только в двигателях внутреннего сгорания.

Еще большие трудности использования водорода в качестве топлива в наземном транспорте связаны с необходимостью обеспечить транспортное средство таким
10 количеством горючего, которое обеспечит сколько-нибудь дальний пробег. Использование жидкого водорода на самом транспортном средстве сильно увеличивает его вес и габариты из-за необходимости использования технических средств для поддержания очень низких температур.
15 Повышается также стоимость эксплуатации. Эти осложнения присущи также попыткам использовать интерметаллиды, способные поглощать водород при высоких давлениях и выделять его при сбрасывании давления и нагревании.

Задачей данного изобретения является создание топлива
20 на основе водорода, имеющего широкую область использования, обладающего высокими энергетическими и эксплуатационными характеристиками, экологически чистого и взрывобезопасного при получении, транспортировке, хранении, компримировании и сжижении с легко варьируемыми
25 характеристиками воспламенения и горения.

Для обеспечения достаточно большого количества топлива на основе водорода на транспортном средстве в данном изобретении предлагается обходить указанные выше трудности путем использования смеси водорода с другим
30 высокоэнергетическим горючим - оксидом углерода, получаемой в результате известной реакции каталитического разложения метанола



в небольшой камере над двигателем. В этом случае бак автомобиля заполняется метанолом вместо бензина.

Характеристики горючести водорода и его смесей с оксидом углерода очень близки. Теплотворность CO даже на 16 % больше, как это показывают справочные данные. Хроматографическим анализом продуктов горения показано, что при содержаниях смеси, например, $2\text{H}_2 + \text{CO}$ в воздухе меньше 35% догорание CO практически полное (больше 99,5%).

При использовании топлива, например, в печах, CO может быть получен также другими известными способами, в том числе в смеси H_2 .

Использование топлива из водорода и оксида углерода основано на учете того, что горение как водорода, так и CO в присутствии H_2 протекает по сходным между собой разветвленно-цепным механизмам, при участии одних и тех же активных промежуточных частиц-атомов H, O, радикалов OH, идентифицированных в зоне горения этих смесей (Азатян В.В., Ожерельев Б.В., Аюпян Л.А. Докл. АН СССР.1961.т. 141. С.129., В.Lewis, G.von Elbe, Combustion, Flames and Explosions in Gases. Acad. Press. N.Y.-London. 1987, Е.Т.Денисов В.В.Азатян. Ингибирование цепных процессов. М.: Изд-во РАН.1997). Реакции этих частиц с ингибиторами приводят к обрыву реакционных цепей и в итоге - к предотвращению воспламенения или при соответствующем составе и количестве ингибитора - к пассивации процесса.

Другой задачей изобретения является создание топлива, позволяющего регулировать режимы горения путем варьирования не только количества ингибиторов, но также их состава при использовании топлива в энергетических установках: ДВС, газотурбинных двигателях, генераторах электростанций, промышленных печах и т.д.

Эти задачи изобретения достигаются тем, что топливо на основе водорода содержит компоненты при следующем соотношении в объемных %: ингибитор 0,1 - 11, смесь водорода, оксида углерода. Остальное - воздух. Содержание

5 водорода в различных смесях варьируется от 4 до 75%, а оксида углерода - от 0 до 50% от всей смеси. В качестве ингибитора топливо содержит по меньшей мере один углеводород из гомологических рядов: алифатических, олефиновых углеводородов нормального и изоструктуры,

10 циклических углеводородов, в том числе, ароматических. Топливо в качестве ингибитора преимущественно содержит смесь от двух и более указанных углеводородов, выбираемых в зависимости от требуемых характеристик топлива. Водородо-воздушная смесь может содержать до 50 об. %

15 монооксида углерода. Водород в качестве топлива может быть получен также каталитическим разложением аммиака.

Новизна способа регулирования горения топлива на основе водорода с помощью ингибиторов прежде всего в том, что предлагается использовать ингибиторы для регулирования

20 не только горения водорода, но также другого процесса: горения смесей водорода с оксидом углерода, являющегося не менее высококалорийным горючим.

Применительно же к горению водородо-воздушных смесей без оксида углерода основные отличия предлагаемых в

25 данной заявке ингибиторов от названных в патенте RU 2028369 состоят в следующем:

1. В указанном патенте сказано об использовании только одного из следующих трех ненасыщенных углеводородов (олефинов): или этилена, или пропилена, или бутилена. В

30 данной же заявке предлагается использовать не только индивидуальные олефины, но также их компоненты в

зависимости от необходимости, что существенно расширяет возможности регулирования горения.

2. В состав смесей входят не только олефины, но также углеводороды других классов - алканы (метан, этан, пропан и до октана, их изомеры), ароматические и алициклические углеводороды. Соответственно, воздействие предлагаемых ингибиторов разнообразнее и возможности регулирования несравненно шире: совокупность предлагаемых одних только олефинов (даже в варианте использования не в виде их смесей) несравненно шире, чем в патенте RU 2028369, поскольку здесь используются олефины, содержащие в молекуле также 4, 5, 6, 7 и 8 атомов углерода и большое число их изомеров.

3. Преимущество не только в разнообразии, но также в значительно большей эффективности (в заявке приводятся иллюстрации).

Испытания предложенного топлива проводились на установках двух типов, позволяющих изучать как воспламеняемость и интенсивность горения, так и распространение пламени. Воспламеняемость и интенсивность горения изучались в замкнутом объеме в цилиндрическом реакторе, изготовленном из нержавеющей стали и способном выдерживать давление до 100 атм. Внутренний диаметр реактора - 9,0 см и высота - 30,0 см. Реактор снабжен специальным окошечком для регистрации воспламенения по свечению пламени (хемилюминесценции) и датчиком давления для регистрации изменения давления газовой смеси, происходящего в результате реакции. Воспламенение регистрировали по свечению визуально и параллельно с использованием фотоэлектронного умножителя ФЭУ-39, а в ряде случаев также с помощью фотодиода. Показателем воспламенения и интенсивности горения служил также скачок

давления, происходящий в результате саморазогрева реакционной смеси. Анализ газов до и после воспламенения проводили хроматографическим методом.

Рабочие газовые смеси составляли непосредственно в реакторе. Перед напуском газов реактор вакуумировали до 0,4 Па. Затем в реактор последовательно напускали ингибитор, оксид углерода, водород и воздух, контролируя их количество по величинам парциальных давлений, которые измеряли с помощью манометра, вакуумметра или механотрона.

Поджиг газа осуществляли с помощью нихромовой проволоки, помещенной у нижнего торца реактора. Нагрев проволоки проводили подачей на нее импульса электрического тока при максимальном времени разогрева не более 0,2 с. В ряде опытов инициирование проводили с помощью искры.

Концентрационные пределы водородо-воздушных смесей, измеренные специально для контроля точности результатов, совпадают с известными из справочников.

Приведенные в таблице 1 данные показывают, что основные характеристики воспламенения и горения H_2 и смеси H_2 с CO практически одинаковы. Данные, представленные в таблицах 2 и 3, показывают, что предложенные ингибиторы эффективно подавляют горение смесей $(2H_2 + CO)$ и $(H_2 + CO)$: сужают концентрационную область воспламенения, снижают интенсивность горения.

В таблицах 4 - 7 в качестве примеров представлены экспериментальные данные с указанием состава топлива, не содержащего CO, количественного и качественного составов ингибиторов, результаты изучения воспламеняемости и интенсивности горения при различных составах газовых смесей. В примерах, представленных в этих таблицах, в качестве ингибиторов использованы следующие смеси углеводородов:

- Состав I: 50% C₃H₈ (пропан) + 50% C₃H₆ (пропен)
Состав II: 11% C₃H₆ + 89% C₄H₁₀ (бутан)
Состав III: 20% C₃H₈ + 37% C₄H₁₀ + 19% C₃H₆ + 20% C₄H₈
+ 4% C₆H₅CH₃ (толуол)
5 Состав IV: 50% C₈H₁₈ (октаны) + 50% C₃H₆
Состав V : 32% CH₄ + 8% C₃H₆ + 60% C₄H₁₀.

При испытаниях использовались также индивидуальные углеводороды, такие как метан, пропан, октан, бензол, олефины. Таблица 4 иллюстрирует различие эффективности
10 воздействия индивидуальных углеводородов на горение водородо-воздушных смесей и, в том числе, преимущества, с точки зрения большей эффективности, гексена и октена по сравнению с пропаном, фигурирующим в патенте RU 2028369.

В примерах 9-15 таблицы 5 в качестве водородо-
15 воздушной смеси использовалась смесь водорода и азота, получающаяся разложением аммиака над железным катализатором (промотированным). О методике получения см. справочник "Водород, свойства, получение, хранение, транспортировка, применение" М.: Химия, 1989, 334 с.

20 В таблицах в качестве показателя интенсивности горения (окисления) топлива в замкнутом объеме на описанной выше установке представлены величины скачка давления газовой смеси, обусловленного саморазогревом, сопровождающим горение.

25 Испытания показали, что в зависимости от исходных концентраций компонентов горение топлива может протекать в двух различных режимах: горения, не переходящего в тепловой взрыв, и горения в режиме теплового взрыва, характеризующегося намного большими разогревами и
30 скоростями процесса, причем в обоих режимах процесс протекает по разветвленно-цепному механизму. Это - цепно-тепловой взрыв. С использованием доминирующей роли цепного

механизма путем целенаправленного варьирования состава и количества ингибитора удается не только управлять воспламеняемостью топлива, но также регулировать интенсивность его горения в режиме, не переходящим во взрыв, в режиме взрыва, а также предотвратить переход горения в цепно-тепловой взрыв. Так, ингибитор состава III (таблица 5) при его содержании в топливе 9% и более предотвращает переход горения во взрыв при любых соотношениях водорода и воздуха, в то время как в 5
10
15
отсутствии ингибитора воспламенение смесей, содержащих от 12 до 50% водорода, переходит в режим взрыва. Взятый в еще меньшем количестве ингибитор уменьшает интенсивность взрыва, как это видно, например, из таблицы 6: наличие всего 0,1% ингибитора снижает интенсивность взрыва смеси 42% водорода в воздухе на 10%. Влияние на горение смесей H_2 CO аналогичное.

Из представленных данных видно, что использование ингибиторов позволяет сильно снизить воспламеняемость водорода и тем самым безопасно получать, транспортировать, 20
хранить и использовать его в энергетических установках. Для безопасной транспортировки, компримирования, хранения используется такое количество выбранного ингибитора, чтобы в объеме, содержащем горючее, в том числе в трубопроводе, смесь находилась вне области воспламенения при случайных 25
образованиях водородо-воздушных смесей.

В зависимости от целей и требований к свойствам топлива эффективными являются как смеси ингибиторов, так и индивидуальные компоненты, такие как метан, пропан, гексен, ароматические углеводороды. Использование 30
названных ингибиторов в виде их смесей в составе топлива позволяет без снижения его технико-эксплуатационных характеристик существенно снизить стоимость. В этом

отношении особенно рационально использование газофазных продуктов нефтепереработки, получаемых в промышленности при каталитическом и термическом крекинге нефтепродуктов, коксовании и представляющих собой смесь олефиновых и алифатических углеводородов. Продукты перегонки угля содержат также ароматические углеводороды.

Для испытания влияния ингибиторов на скорость распространения пламени горение проводили в горизонтальной трубе из нержавеющей стали диаметром 5,0 см и длиной 190 см. Зажигание проводили с одного конца трубы с помощью нихромовой проволоки, через которую пропускали импульс электрического тока путем разряда аккумуляторной батареи. Вдоль трубы в трех местах расположены кварцевые окна для регистрации пробегающего пламени по его свечению. Последнее через многожильный световод поступает в фотоумножитель, сигнал от которого входит в двухлучевой запоминающий осциллограф С9-16.

Проведенные испытания показывают, что предлагаемые ингибиторы эффективно уменьшают скорость пробега пламени. Например, 1 об. % ингибитора, состоящего из равных количеств пропана, пропилена и бутана, снижает скорость пламени смеси 25% водорода с воздухом в два раза, а в смеси 37% водорода с воздухом - почти в 5 раз. В смесях, содержащих более 50% водорода, такая добавка вообще предотвращает распространение пламени.

В таблице 8 представлены результаты влияния различных количеств ингибитора в водородо-воздушной смеси, содержащей 40% водорода. Эти данные показывают, что в зависимости от содержания ингибитора горение может протекать в двух режимах, различающихся интенсивностью процесса, в том числе величиной скачка давления газа (ΔP_m)

и, следовательно, его температуры. При содержаниях ингибитора 1% и меньше горение сопровождается характерным для взрыва звуком, большим скачком давления и, следовательно, температуры. Из таблицы видно, что
5 изменение количества ингибитора на 0,2% при переходе от 1,0 к 1,2% различие в величинах ΔP_m в несколько раз больше, чем при таком же или даже большем изменении его количества при переходе от 0,8 к 1,0% или от 1,2 к 1,5%. Таким образом, в области 1,1% ингибитора происходит
10 резкий переход от режима горения со взрывом в режим горения без взрыва. Причем изменение количества ингибитора позволяет регулировать не только переход горения от одного режима в другой, но также интенсивность процесса в каждом из этих режимов.

15 Полученные данные позволяют использовать предлагаемое топливо в регулируемом режиме в различных устройствах, в том числе в двигателях внутреннего сгорания, газовых турбинах и промышленных печах.

Характеристики горения смеси $2H_2 + CO$

	Содержание компонентов в топливе (%% об.)				Воспламенение + или -	Конц. предел по топливу	Переход в режим взрыва	
	H_2	CO	Возд.	Ингибит.				
1	53,4	26,7 (80,1)	19,9	0	-	Верхний конц. предел воспл. 75,5%	Нет взрыва	
2	52,0	26,0 (78,0)	22,0	0	-			
3	50,0	25,0 (75,0)	25,0	0	+			
4	49,0	24,5 (73,5)	26,5	0	+		-<<-	
5	48,0	24,0 (72,0)	28,0	0	+		-<<-	
6	44,0	22,0 (66,0)	34,0	0	+		Верхний предел ЦТВ 63%	Нет взрыва
7	42,0	21,0 (63,0)	37,0	0	+			Еле заметный переход во взрыв
8	40,0	20,0 (60,0)	40,0	0	+			Взрыв
9	6,0	3,0	91,0	0	+	Нижний конц. предел 5,2 %		Нет взрыва
10	4,0	2,0	94,0	0	+			
11	3,5	1,7	94,8	0	+ ?			
12	3,0	1,5	95,5	0	-			

В скобках приведены содержания смесей водорода и оксида углерода.

Верхний и нижний концентрационный пределы водородо-воздушных смесей (без CO) равны соответственно 75,0 и 5,0 %. Практически совпадают также пределы перехода горения H_2 и смесей H_2 с CO во взрыв при содержании H_2 больше 20%.

Таблица 2

Состав ингибитора

50% пропан + 50% пропан

Содержание компонентов в топливе				Восплам-е + или -	Предел восплам. Верхний	Интенсивность взрыва
2H ₂	CO	Воздух	Ингиб.			
32	16	50	2,0	-	47%(CO + 2H ₂)	Воспламенение, не переходящее в ЦТВ
30	15	53	2,0	+		
27,3	13,7	57	2,0	+		
26,0	13,0	59	2,0	+		
22	11	63	4,0	-	31,5%(CO+2H ₂)	-«-»
20	10	66	4,0	+		
18,7	9,3	68	4,0	+		
16,7	8,3	71	4,0	+		
17,3	8,7	68	6,0	-	23%(CO+2H ₂) Верхн. конц.	-«-»
16,0	8,0	70	6,0	-		
14,7	7,3	72	6,0	+		
14,0	7,0	73	6,0	+		
54	27	19	0	-	76%(CO+2H ₂)	-«-»
52	26	22	0	-		
50	25	25	0	+		
48	24	22	0	+		

Таблица 3

Состав ингибитора 11% C₃ H₆ + 89% C₄ H₁₀

Содержание компонентов в смеси (% об.)				Воспламенение + или -	Пределы воспламенения (% H ₂ + CO)
H ₂	CO	Воздух	In		
30,0 (66,7)	15,0 (33,3)	51,0	4,0	-	42,0%(2H ₂ + CO) Верх. предел
28,0 (66,7)	14,0 (33,3)	54,0	4,0	+	
26,0 (66,7)	13,0 (33,3)	57,0	4,0	+	
20,0 (50,0)	20,0 (50,0)	56,0	4,0	-	38,0%(H ₂ + CO)
18,0 (50,0)	18,0 (50,0)	60,0	4,0	+	Верхний предел

В скобках приведены содержания CO и H₂ без воздуха

Таблица 4

Сравнение эффективностей индивидуальных ингибиторов

% H ₂	% возд.	% In	+ -	ВКП (%H ₂)	Взрыв + или-
	Октен				
43	55	2,0	-	38,0	Нет взрыва
40	58	2,0	-		
38	60	2,0	-		
36	62	2,0	+		
	Гексен				
51	47	2,0	-	46,5	Нет взрыва
48	50	2,0	-		
45	53	2,0	+		
43	55	2,0	+		
		7,0	-		При таком содержании гексена никакая смесь H ₂ с воздухом не воспламеняется
	Пропен (пропилен)				
56	42	2,0	-	44,5	Нет взрыва
55	43	2,0	-		
52	46	2,0	+		
50	48	2,0	+		
21	72	7,0	-	19,0	Нет взрыва
17	76	7,0	+		
16	77	7,0	+		

Таблица 5

Состав ингибитора I

20% C₃H₈ + 37% C₄H₁₀ + 19% C₃H₆ + 20% C₄H₈ + 4% C₆H₅CH₃ (толуол)

NN	Содержание компонентов в топливе (% об.)			Воспламенение + или -	Концент. предел верхн. или нижн.	Взрыв + или -
	H ₂	Воздух	Ингибитор			
	1	2	3			
1	75,0 (76,5)	23,0 (23,5)	2,0 2,0	-		-
2	70,0 (71,4)	28,0 (28,6)	2,0	-		-
3	50,0 (51,0)	48,0 (49,0)	2,0	-		-
4	46,0 (46,9)	52,0 (53,1)	2,0	-	45,0% Верхн.	-
5	44,0 (44,9)	54,0 (55,1)	2,0	+		-
6	42,0 (42,9)	56,0 (57,1)	2,0	+		-
7	30,0 (31,2)	66,0 (68,8)	4,0	-	29,0% Верхн.	-
8	28,0 (29,2)	68,0 (70,8)	4,0	+		-
9	20,0 (21,3)	74,0 (78,4)	6,0	-		-
10	19,0 (20,2)	75,0 (79,2)	6,0	-		-

Таблица 5 (продолжение)

NN	1	2	3	4	5	6
11	17,0 (18,1)	77,0 (81,9)	6,0	+		-
12	10,0 (10,6)	84,0 (89,4)	6,0 6,0	+ -	8,0% Нижн.	- -
13	5,0 (5,3)	89,0 (94,7)	6,0	-		-
14	20,0 (22,0)	71,0 (78,0)	9,0	-		Если больше 9% этого ингибитора, то смеси не воспламеняются
15	10,0 (11,0)	81,0 (89,0)	9,0	-		

* В скобках приведены содержания H₂ и воздуха в водородо-кислородной смеси (об. % %).

Таблица 6

Состав ингибитора II
50% C₈H₁₈(октаны) + 50% C₃H₆

Содержание компонентов в топливе (% об.)			Воспламенение + или -	Концент. пределы	Скачок давления в %	Взрыв + или -
H ₂ 1	Возд. 2	Ингиб. 3	4	5	6	7
42,0 (42,0)	57,9 (58,0)	0,1	+		90	+
43,0 (43,9)	55,0 (56,1)	2,0 2,0	-		-	-
42,0 (42,9)	56,0 (47,1)	2,0 2,0	-	41,0% Верхн.	-	-
40,0 (40,8)	58,0 (59,2)	2,0	+		20	-
32,0 (33,3)	64,0 (66,6)	4,0 4,0	-		-	-
28,0 (29,2)	66,0 (68,8)	4,0	+		20	-
31,0 (32,3)	65,0 (67,7)	4,0	-		-	-

* В скобках указано содержание в водородо-воздушных смесях.

Таблица 7

Состав ингибитора III
32% CH₄ + 8% C₃H₈ + 60% C₄H₁₀

Содержание компонентов в топливе (% об.)			Воспламенение + или -	Пределы воспламенения верхн. или нижний	Интенсивность взрыва в % по отн. к смеси без инг
H ₂	Возд.	Ингиб			
50,0 (51,3)	47,5 (48,7)	2,5 2,5	-	48,0% Верхн.	-
46,0 (47,2)	51,5 (52,8)	2,5 2,5	+		
35,0 (35,9)	62,5 (64,1)	2,5 2,5	+		60
30,0 (30,8)	67,5 (69,2)	2,5	+		70
45,0 (46,9)	51,0 (53,1)	4,0 4,0	-		-
40,0 (41,7)	56,0 (58,3)	4,0		40,0% Верхн.	
39,0 (40,6)	57,0 (59,4)	4,0 4,0	+		
30,0 (31,2)	66,0 (68,8)	4,0	+		60
25,0 (26,0)	71,0 (74,0)	4,0	+		70

* В скобках приведены содержания в водородо-воздушной смеси.

Таблица 8

Зависимость интенсивности горения от содержания ингибитора, состоящего из равных количеств пропилена, пропана и бутана, водородо-воздушной смеси, содержащей 40% H₂

NN	Содержание ингибитора % об.	ΔP_m атм	Примечания
1	0,0	8,1	Режим взрыва
2	0,5	7,0	
3	0,8	6,2	
4	1,0	5,8	
			Граница между режимами
5	1,2	3,7	Режим горения без взрыва
6	1,5	3,2	
7	2,0	3,0	

Формула изобретения

1. Топливо на основе водорода, отличающееся тем, что
наряду с водородом содержит до 50 об.% монооксида углерода
5 и в качестве ингибитора по меньшей мере один углеводород
из гомологических рядов алифатических, олефиновых
углеводородов нормальной и изоструктуры, циклических
углеводородов, в том числе ароматических, содержащих в
молекуле от 1 до 8 атомов углерода, при следующем
10 соотношении компонентов, (% об.):

Ингибитор	0,1 - 11
Смесь водорода и оксида углерода	остальное,

15 при этом топливно-воздушная смесь содержит до 75 об. %
водорода с оксидом углерода.

2. Топливо по п. 1, отличающееся тем, что в качестве
ингибиторов оно содержит преимущественно смесь из двух и
20 более указанных углеводородов.

3. Топливо по п.п.1,2, отличающееся тем, что не содержит
оксида углерода.

25 4. Топливо по п.п. 1,2, отличающееся тем, что в качестве
водородо-воздушной смеси оно содержит продукт синтеза
водорода из аммиака.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/RU98/00339

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER ⁶:

IPC6: C10L 3/00

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)

IPC6: C10L 3/00

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	WO 93/24594 A1 (AZATYAN V.V et al) 09 December 1993 (09.12.93)	1-4
A	A.I Mischenko. IZPOLZOVANIE VODORODA V DVUKHTOPLIVNIKH KARBURATORNYKH DVIGATELYAKH. KHIMYA I TEKHNologYA TOPLIV I MASEL, No 11, 1985, PAGES 22-24	1-4
A	EP 0095972 A1 (UNION DES GAZ MODERNES) 07 December 1983 (07.12.83)	1-4
A	DE 3322362 A1 (SUZUKI SHOKAN CO., LTD) 29 December 1983 (29.12.83)	1-4

Further documents are listed in the continuation of Box C.

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
05 January 1999 (05.01.99)

Date of mailing of the international search report
03 February 1999 (03.02.99)

Name and mailing address of the ISA/
RU

Facsimile No.

Authorized officer

Telephone No.

ОТЧЕТ О МЕЖДУНАРОДНОМ ПОИСКЕ

Международная заявка №

PCT/RU 98/00339

А. КЛАССИФИКАЦИЯ ПРЕДМЕТА ИЗОБРЕТЕНИЯ: C10L 3/00 Согласно международной патентной классификации (МПК-6)		
В. ОБЛАСТИ ПОИСКА: Проверенный минимум документации (система классификации и индексы) МПК-6: C10L 3/00		
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):		
С. ДОКУМЕНТЫ, СЧИТАЮЩИЕСЯ РЕЛЕВАНТНЫМИ		
Категория*	Ссылки на документы с указанием, где это возможно, релевантных частей	Относится к пункту №
A	WO 93/24594 A1 (АЗАТЯН В.В. и др.) 9 декабря 1993 (09.12.93)	1-4
A	А.И. Мищенко. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ВОДОРОДА В ДВУХТОПЛИВНЫХ КАРБЮРАТОРНЫХ ДВИГАТЕЛЯХ. ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ТОПЛИВ И МАСЕЛ, №11, 1985, с.с.22-24	1-4
A	EP 0095972 A1 (UNION DES GAZ MODERNES) 07.12.83	1-4
A	DE 3322362 A1 (SUZUKI SHOKAN CO., LTD.) 29.12.83	1-4
<input type="checkbox"/> последующие документы указаны в продолжении графы С. <input type="checkbox"/> данные о патентах-аналогах указаны в приложении		
* Особые категории ссылочных документов:		
"А" документ, определяющий общий уровень техники	"Т" более поздний документ, опубликованный после даты приоритета и приведенный для понимания изобретения	
"Е" более ранний документ, но опубликованный на дату международной подачи или после нее	"Х" документ, имеющий наиболее близкое отношение к предмету поиска, порочащий новизну и изобретательский уровень	
"О" документ, относящийся к устному раскрытию, экспонированию и т.д.	"У" документ, порочащий изобретательский уровень в сочетании с одним или несколькими документами той же категории	
"Р" документ, опубликованный до даты международной подачи, но после даты испрашиваемого приоритета	"&" документ, являющийся патентом-аналогом	
Дата действительного завершения международного поиска 05 января 1999 (05.01.99)	Дата отправки настоящего отчета о международном поиске 03 февраля 1999 (03.02.99)	
Наименование и адрес Международного поискового органа: Федеральный институт промышленной собственности Россия, 121858, Москва, Бережковская наб., 30-1 Факс: 243-3337, телетайп: 114818 ПОДАЧА	Уполномоченное лицо: Н. Богданова Телефон №: (095)240-5888	