

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl<sup>7</sup>

C07C 9/00

C07B 63/00

# [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 97181903.3

[43]公开日 2000年3月15日

[11]公开号 CN 1247526A

[22]申请日 1997.12.19 [21]申请号 97181903.3

[30]优先权

[32]1996.12.26 [33]US[31]08/774,980

[86]国际申请 PCT/US97/24202 1997.12.19

[87]国际公布 WO98/29369 英 1998.7.9

[85]进入国家阶段日期 1999.8.20

[71]申请人 美孚石油公司

地址 美国弗吉尼亚州

[72]发明人 R·F·黑内曼恩 黄大德 龙金平

R·B·萨赫尔

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

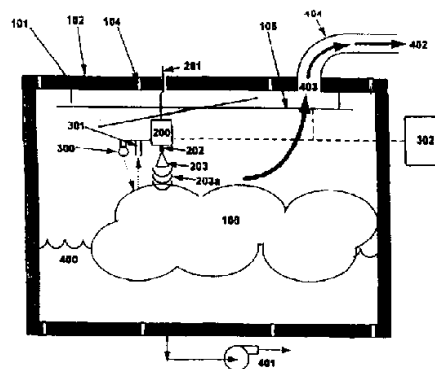
代理人 魏金玺 钟守期

权利要求书 1 页 说明书 9 页 附图页数 3 页

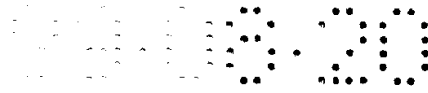
[54]发明名称 由水合物中回收气体的方法

[57]摘要

由一种笼形水合物(100)回收气体,方法是:在占据区(102)内提供该笼形水合物(100),将一电磁辐射源(200)放入笼形水合物占据区(102),以直流至可见光范围的频率和足以分解所说笼形水合物(100)的能量密度用电磁辐射源(200)向笼形水合物(100)施加电磁辐射以释放其组成气体(402)。



ISSN 1008-4274



## 权 利 要 求 书

---

1. 一种由笼形水合物回收气体的方法，包括以下步骤：
  - (a) 在占领区内提供一种笼形水合物；
  - (b) 将一电磁辐射源放入所说笼形水合物占据区域；和
  - 5 (c) 以从直流至可见光范围的频率和足以分解所说笼形水合物的能量密度用步骤(b)的所说电磁辐射源向所说笼形水合物施加电磁辐射以释放其组成气体。
2. 权利要求1的方法，其中所说电磁辐射是微波辐射。
3. 权利要求1的方法，其中所说回收步骤(c)在不加烃的情况下  
10 进行。
4. 权利要求1的方法，其中所说放入步骤(b)还包括将一可移动电磁辐射源附设在储存容器中。
5. 权利要求1的方法，其中所说放入步骤(b)还包括将一可移动电磁辐射源放在含笼形水合物的管道中。
- 15 6. 权利要求1的方法，还包括通过感受所说笼形水合物和第二种物质光反射率的差别导引所说电磁能撞击所说笼形水合物表面。
7. 权利要求1的方法，还包括收集由所说气体水合物分解产生的液体水。
8. 权利要求7的方法，还包括让所说天然气水合物与所说收集  
20 的液体水接触。
9. 权利要求1的方法，其中所说回收步骤(c)还包括用空心导波器将所说电磁辐射导向所说气体水合物表面。
10. 权利要求9的方法，还包括控制所说导向步骤以便以比对所说收集的液体水更优先的方式对所说气体水合物进行照射。

# 说明书

## 由水合物中回收气体的方法

5 本发明涉及一种将气体水合物，特别是天然气和其它水合物形成气体的水合物解离为组成它们的化学物质，即水合物形成气体和水的方法，及所用设备。

10 气体水合物是一种特殊类型的包合物，在高压和低温下由轻质烃（ $C_1-C_4$ ）成分和其它轻质气体（ $CO_2$ ， $H_2S$ ， $N_2$ ，等）与水发生物理作用而形成。天然气水合物是固体物质，在浓淤浆或固体状态下不易流动。近 60 年来它们一直被当作一种工业有害物质，因为它们在石油和天然气生产和输送系统中会造成流动通道堵塞的麻烦。为了降低气体生产和输送成本，气体水合物的害处激励人们在石油和天然气工业部门支持下进行多年的防止水合物的研究。（天然气手册，Handbook of Natural Gas, D. Katz, et al., pp 189-221, McGraw-Hill, New York, 1959; 天然气笼形水合物，Clathrate Hydrates of Natural Gases, E. D. Sloan, Jr., Marcel Dekker, Inc., 1991.）。天然存在的天然气水合物作为一种工业用替代能源也引起人们的关注（天然气水合物国际会议，International Conference on Natural Gas Hydrates, Editors: E. D. Sloan, Jr., J. Happel, M. A. Hnatow, 15 1994, pp. 225-231-Overview: 气体水合物的地质学与地理学，Gas Hydrates Geology and Geography, R. D. Malone, pp. 232-246; -Natural Gas Hydrate Occurrence and Issues, K. A. Kvenvolden.）。

25 由于每立方英尺固体天然气水合物含有多至 180 标准立方英尺气体，一些研究者建议可以用水合物来储存和运输天然气（B. Miller and E. R. Strong, Am. Gas Assoc. Mon 28(2), 63-1946.）。水合物中气体的高浓度致使研究者们考虑有意制成这些物质以便更经济和安全地储存和输送天然气。Gudmundsson 的 U. S. Patent 5, 536, 893 公开了一种生产天然气水合物的多级方法。还可参见 Gudmundsson, 30 等人的，“以冷冻水合物运输天然气”，ISOPE Conf., Proc., V. 1, The Hague, NL, June, 1995: “以冷冻水合物储存天然气”，SPE Production & Facilities, Feb. 1994.



Cahn 等人的 U. S. Patent 3, 514, 274 提供一种方法, 其中固体水合物相在一个或一系列处理步骤中产生, 然后送去储存或直接输送到海上运输容器, 需要输送浓水合物淤浆以便储存和海上运输。也有人建议用气动方法通过管道输送压缩的水合物块和柱体。参见 L. F. Smirnov, “使用气体水合物新技术”, Teor. Osn. Khim, Tekhnol., V. 23(6), pp. 808-822 (1989), Application WO 93/01153, Jan. 21, 1993.

根据发表的文献 (E. D. Sloan, Jr., 1991 天然气笼形水合物, Clathrate Hydrates of Natural Gas, Marcel Dekker, Inc.), 用管道由搅拌罐容器输送浓气体水合物淤浆看来不能进行可靠的或者甚至是半连续的操作。管道堵塞、反应器和混合装置的玷污是严重问题。寻找避免气体水合物堵塞/玷污的化学/机械方法仍然是当前气体水合物研究的焦点。(J. Long, “气体水合物形成机理和动力学阻止”, Ph.D. Dissertation, 1994, Colorado School of Mines, Golden, Colorado; E. D. Sloan, Jr., “与天然气工业有关的水合物技术现状”, Topical Report GRI 91/0302, June 1992; P. Englezos, “笼形水合物” Ind. Eng. Chem. Res., V. 32, pp. 1251-1274, 1993).

气体水合物是具有称作笼形物晶体结构的特殊包合物。气体分子物理地陷入或嵌入水网络的膨胀晶格, 水网络含有氢键连接的水分子。由于笼结构内气体和水分子之间的弱范德华力及水分子之间的氢键, 这种结构很稳定。结构 I 每 46 个水分子的笼形水合物晶胞含有 2 个十四面体空腔和 6 个十二面体空腔, 陷入气体可以是甲烷、乙烷、二氧化碳和硫化氢。结构 II 的每 136 个水分子的笼形水合物晶胞含有 8 个大十六面体空腔和 16 个十二面体空腔。

笼形水合物天然存在于常年地冻或深海环境, 因此被认为是重要的天然资源。利用这种资源需要了解气体水合物的形成和分解。“甲烷水合物分解动力学”, Kim et al., Chemical Engineering Science, V. 42, No. 7, pp. 1645-1653 (1987) 讨论了甲烷水合物分解动力学, 指出: 压力影响还取决于在平衡压力和组成压力下气体逸度的差别。

“由与水合物接触的一般气库生产气体的多相、多维、变数组成模拟”, Burshears et al., Unconventional Gas Technology



Symposium of the Society of Petroleum Engineers, pp. 449-453 (1986) 讨论了在不加外部热源的情况下用减压的方法分解水合物。

“沉积物中水合物分解”， Selim et al., 62nd Annual Technical Conference and Exhibition of the Society of Petroleum Engineers, pp. 243-258 (1987), 将水合物分解速度与多孔介质的热性质和孔隙率关联起来。“甲烷水合物气体生产：用于回收水合物气体的一般生产技术评估”， McGruie, Los Alamos National Laboratory, pp. 1-17 (1981) 讨论了用热模拟和减压法生产水合物气体的可行性。“气体水合物分解及其模型”， Guo et al., 1992 International Gas Research Conference, pp. 243-252 (1992) 将化学位的差别当作水合物分解的推动力。

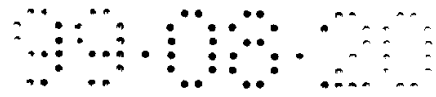
题为“烃类气体处理” Hutchinson 等人的 U.S. Patent 2, 375, 559 , 讨论了在将组分混合时把它们进行冷却和分散来制备水合物的方法。与此类似，题为“用以形成和储存烃类水合物的系统” Hutchinson 的 U.S. Patent 2, 356, 407 公开了用水和载带液体制备水合物。Benesh 的 U.S. Patent 2, 270, 016 公开了用水和醇制备和储存水合物，从而形成对储存水合物的封闭。

Cahn 等人的 U.S. Patent 3, 514, 274 公开了以船载水合物形式运输天然气。该系统使用丙烷或丁烷作载体。Nierman 的 U.S. Patent 3, 975, 167 公开了在海面下生成和运输天然气水合物。Ehrsam 的 U.S. Patent 4, 920, 752 述及了水合物的形成和储存，其中储库的一个室装以水合物，通过将水合物分解为气体和冰将另一个室抽真空。

水合物非常象冰，是很好的绝缘体。在 Cahn et al. ' 274 Patent 中提供的方法以液态烃淤浆形式储存水合物，从而使液态烃起传热剂的作用。但是，以固体形式储存和运输水合物更有效，因为没有淤浆的液体成分，在给定体积中可储存更多的天然气（以水合物形式）。

在由气体水合物回收气体时，保持上述体积效率在经济上也是有利的，这样有利于尽量减小供给水合物大量分解热需要的传热剂的体积（对甲烷水合物是 410 kJ/kg，大约比冰的溶解热多 25%。参考：天然气笼形水合物，Clathrate Hydrate of Natural Gases, E. D. Sloan, Jr., Marcel Dekker, Inc., 1991）。

微波辐射被广泛用于科学、工业和民用以有效地将能量传给含有



液体水的材料。油气工业的例子包括渗透率和流体饱和度的芯部测量（参考：Parsons, 1975, Brost et al., 1981, Parmerswar et al., 1992），和石油生产中的油-水破乳（参考：Oil & Gas Journal, Dec. 2, 1996）。水合物吸收过量的水（同上），被吸收的水分子即使在 0°C 以下仍可以保持类似于液体的性质（H. P. Schwann, Ann. New York Academy of Science, V. 125, p. 344, Oct. 1965）。本发明利用对气体水合物的微波辐射作为分解水合物和回收产品气的有效途径。

本发明提供一种将气体水合物连续分解为它的化学成分，即水合物形成气体（例如，天然气混合物）、水、加上其它任何杂质的方法，它包括以下步骤：

(a) 在占据区域内提供一种笼形水合物；

(b) 将一个电磁辐射源放入所说笼形水合物占据区域；和

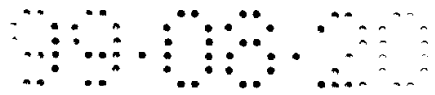
(c) 以从直流至可见光的频率和足以使所说笼形水合物发生分解的能量密度用步骤 (b) 的所说电磁辐射源向所说笼形水合物施加电磁辐射以释放其组成气体。

在本发明中使用的电磁辐射最好是非电离辐射。可用空心导波器适当地将电磁辐射指向所说气体水合物表面。典型的有用频率包括由 100 MHz 至 3000 GHz。电磁辐射的特征是其波长由 0.1 mm 至 3 m。

电磁辐射频率最好调整到使其在气体水合物中的穿透深度达到最佳值，该值决定于所要分解的水合物块体的空间范围。辐射频率最好也调整到使向水合物块体传递能量的效率达到最佳值，已知该值对几种物质是温度和杂质浓度的函数（“微波技术”， in V. 16 of Kirk-Othmer's Encyclopedia of Chemical Processing, 4th Ed., Marcel Dekker, Inc. 1995）。

辐射功率大小最好调整到使水合物分解速度与由水合物分解产生的游离水的共照射而造成的效率降低达到经济上的最佳平衡。由所说气体水合物分解产生的液体水或者丢弃、收集和/或在天然气回收步骤与固体水合物保持接触。但是，在某些要求回收气体物流的水含量很低的应用中（例如燃料），对液体水过分辐照会使所说液体水足够热，从而增加了气体物流中的水含量。在这种情况下，气体回收方法的经济效益会下降，因为需要在下游为脱水而投资。

本方法最好还包括控制辐照所说水合物的导向步骤优先于所说



收集的液体水。在辐照大量水合物累积物的场合（例如轮船或驳船货舱），微波源可以放在水合物块体以上并将辐射指向下方。相对于水的上浮的天然气水合物趋向飘浮于所产生液体水的上面，因而降低了所说液体水的共辐照速度。

5       微波源可以是固定式的，也可以是移动式的。例如，微波源的运动可以用能感受液体水和气体水合物之间反光率差别（即反照差）的装置来控制。另外，微波源也可以设计成能够照射到希望的空间范围的平动或转动式。最后，微波源可以放在水合物块体内以提供局部辐照。

10       本发明涉及一种由储存的稳定气体水合物回收水和水合物形成气体的方法。水合物形成气体包括  $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{S}$ 、天然气和缔合天然气，所提到的只是其中几个。但是，下面以天然气作为回收过程的气体成分进行一般性叙述，然而本领域技术人员显然能够应用本发明的原理考虑天然气以外的水合物形成气体，因此，本发明不应该被看作只限于使用天然气。由气体水合物回收气体的本方法既可用于海上操作，  
15       也可用于岸边操作。本方法可用于与利用其它能量传递方式（例如传导、对流、机械、声学等）由水合物回收气体的方法相结合。本方法可用于存在着共同占有含气体水合物区域的固体、液体或气体物质的情况下。这些物质在上面提到的其它所说气体回收方法中可以或不能  
20       用作介质。

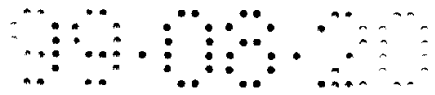
图 1 是说明本发明一个实施方案，即在一储存区（例如轮船或驳船货舱）由水合物中回收气体的简单示意图。

图 2 是说明本发明一个实施方案，即在一管道中分解水合物堵块的主要处理步骤的简单示意图。

25       图 3 是说明本发明一个实施方案，即在生产井附近的含油地层中现场分解水合物的主要处理步骤的简单示意图。

### 生产水合物的原料

本发明由水合物中回收气体。如上所述，水合物可以用适宜的水合物形成气体和适宜的水源一起进行商业化生产。适用水源的例子包括取自湖泊或河流的淡水、盐水（例如取自海洋的海水）以及任何被  
30       颗粒物或其它物质玷污的水，如石油生产中的地层水。水合物形成气体原料可以包括纯烃气体（ $\text{C}_1\text{-C}_4$ ）、天然气混合物和其它水合物形成



气体如氧气、氮气、二氧化碳和硫化氢以及它们各自的混合物。该气体可能被其它杂质例如颗粒物和其它非水合物形成物质或化合物所玷污。

### 实施方案说明

5 本发明方法由气体水合物中回收气体而不需要加入用以传热和传质的液态烃。在优选实施方案中，气体水合物含低于 10 wt.% 的液态烃，而更优选低于 1 wt.%。在特别优选的实施方案中，气体水合物是基本干燥并粉碎得很细的固体。

10 本发明三个特别优选的实施方案包括的方法是用来：(a) 由含气体水合物的储存区，如轮船或驳船货舱或任何其它固定或移动储存区回收气体；(b) 由气体输送管道中的水合物积累物中回收气体；(c) 由油和/或气生产钻井附近的含水合物岩石地层中回收气体。

#### 第一实施方案：

#### 由含气体水合物的储存区回收气体

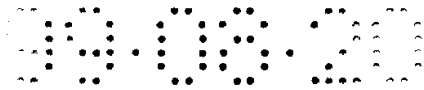
典型处理条件	温度， °C			压力， kPa		
	适用	优选	更优选	适用	优选	更优选
由水合物中回收天然气	-40 ~ + 40°C	-30 ~ + 25°C	20 ~ + 10°C	100 ~ 500	100 ~ 300	102.5 ~ 200

15 理想的回收处理温度根据理想的气体回收速度，区中水合物块体的初始温度，和高温受热体（环境）之间的平衡来设定。回收处理压力根据要求的气体回收率和储存区的物质限制之间的平衡来设定。还希望将区内压力保持在低于给定温度下的水合物平衡压力以避免气体和水再自发地形成水合物。

20 参照图 1，水合物块体 100 占据了储罐内壁 101 的内部。内壁 101 与外壁 102 被绝缘层 103 分开。连接内壁 101 和外壁 102 的加强部件 104 使整个罐体的机械强度增高。x-y 定位器 105 安装在罐的内顶面。而且，该 x-y 定位器可垂直，即沿 z 方向上升或下降。安装在 x-y 定位器 105 上的是一个或多个微波发生器 200（例如 Klystron），它由  
25 穿过储罐壁 101、102 上部表面的电缆 201 接受直流电信号。微波 203a 穿过空心导波器 202，然后借助一个喇叭形的天线 203 投射在水合物块体 100 上。电缆 201 与直流电源（未表示）连接。

一可见光源 300 和一感光器 301 连接于喇叭形天线。光源 300 将





可见光射向水合物表面，一部分光被反射回到感光器 301。来自感光器 301 的数字或模拟信号由计算机 302 进行处理以便测量在微波天线视野内的区域水合物和/或水的含量。然后计算机 302 将数字或模拟信号传送给 x-y 定位器 105，和微波发生器 200，于是将微波能量集中于水合物块体，而不是水合物分解所产生的液体水 400 的池或区。

在气体回收过程产生的液体水 400 可以脱离与水合物块体 100 的接触。因为液体水比天然气水合物密度大（参照：E. D. Sloan, Jr., “天然气笼形水合物”， Marcel Dekker, Inc., 1991），趋向于占据储罐底部，将剩余的水合物浮起。另外，也可用泵 401 将液体水 400 的一部分或全部由储罐抽出。由储罐抽出的这部分水可在别处储存或处理（如有必要）并向环境进行无害排放。

气体回收过程中产生的气体 402 在储罐顶部积累。该气体容许微波穿透并通过与集气管 404 连接的出气口 403 由储罐顶部离去。集气管 404 将回收气体导向下游脱水和再压缩设备（未表示）。

## 15 第二实施方案

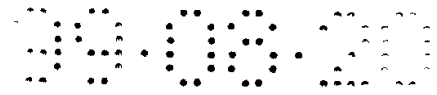
由管道中的水合物积累物回收气体

本实施方案与前面所述第一实施方案的区别在于含水合物区是用来输送天然气的管道，含或不合其它气体成分如 CO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>S，含或不合液体如天然气液体、原油或炼制油或水。

典型处理条件	温度, °C			压力, kPa		
	适用	优选	更优选	适用	优选	更优选
由水合物中回收天然气	- 40 ~ + 40°C	- 30 ~ + 25°C	- 20 ~ + 10°C	100 ~ 70,000	100 ~ 300,000	102.5 ~ 200

20 气体回收温度由管道中达到的温度设定。同样，回收压力由管道中达到的压力设定。在含有水合物积累物的管段中的压力最好降至低于气体水合物的平衡压力以避免自发形成水合物。否则，气体回收过程必须间歇或连续操作以避免水合物再的再积累。

25 现参照图 2，水合物块体 110 部分或完全堵塞了管道 111。轨道车 210 通过一个方便入口（未表示）被送入管道。小车 210 支持着微波发生器 211。微波辐射 212 由发生器 211，通过导波器 213 传输，并被喇叭形天线 214 导引至水合物块体上。该天线可安装成与管道平行轴成锐角，并构造成可被电动驱动器 215 转动。用这种方法可使整



个水合物积累物发生分解。

5 动力电缆 216 传输直流电信号向小车 210、电动驱动器 215 和微波发生器 211、和装在小车上、照亮的摄像机 217 供给电力。摄像机 217 可使操作器观察小车前面管道附近；摄像机信号由同轴电缆 218 输送到操作器。动力电缆 216 和同轴电缆 218 通过一个压力密封口（未表示）被引出管道。

让回收过程中产生的液体水 310 和天然气 311 在管道中积累。也可将所说液体水 310 由排泄阀 312 放出。

### 第三实施方案：

10 由含水合物岩石地层回收气体

本实施方案与前面所述第一和第二实施方案的区别在于水合物占据了石油库中岩石地层的钻孔空间。所关心的岩石地层靠近井孔。

典型处理条件	温度, °C			压力, kPa		
	适用	优选	更优选	适用	优选	更优选
由水合物中回收天然气	- 40 ~ + 40°C	- 30 ~ + 25°C	- 20 ~ + 10°C	100 ~ 70,000	100 ~ 300,000	102.5 ~ 200

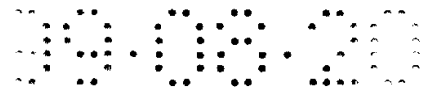
气体回收温度和压力根据石油库和井孔的温度和压力设定。

15 现参照图 3，含水合物的岩石地层 120 围绕着穿过井孔的套管 121。下井工具 220 通过丝绳 221 与钻井平台（未表示）相连，并置于含水合物地层 120 中。下井工具 220 支撑微波发生器 221，和一个或多个喇叭形微波天线 222，这些天线设计成将微波辐射 223 通过井孔套管 121 导向岩石地层 120 中。微波发生器 221 由直流供电电缆 224 供电。气体 320 和水 321 以同于其它任何石油库流体的方式生产出来。

### 实施例

25 可以特意生产气体水合物以便储存和输送气体。这些其它气体可以是商业产品或污染物或自然界或工业过程中形成的其它类型的气体。固体水合物颗粒可用于发电站和打算减少污染的过程。固体水合物颗粒可用于需要加入大量气体的天然和人工水下环境。

在适宜温度、压力、气体组成和水含量条件下，气体水合物可在气体管道中自发地和无意间形成。在这种情况下，水合物是不希望的，因为它们堵塞管道并降低其操作效率。同样，气体水合物可在天



然存在的石油库中自发形成。根据最新估计，700,000 TCF 天然气，或 53% 的地球有机碳资源在天然存在的水合物沉积物中（参考：Kvenvolden, K.A., in “天然气水合物国际会议，International Conference on Natural Gaas Hydrates”, Sloan et al., eds., New York Academy of Science, NYC, 1994, p.232）。

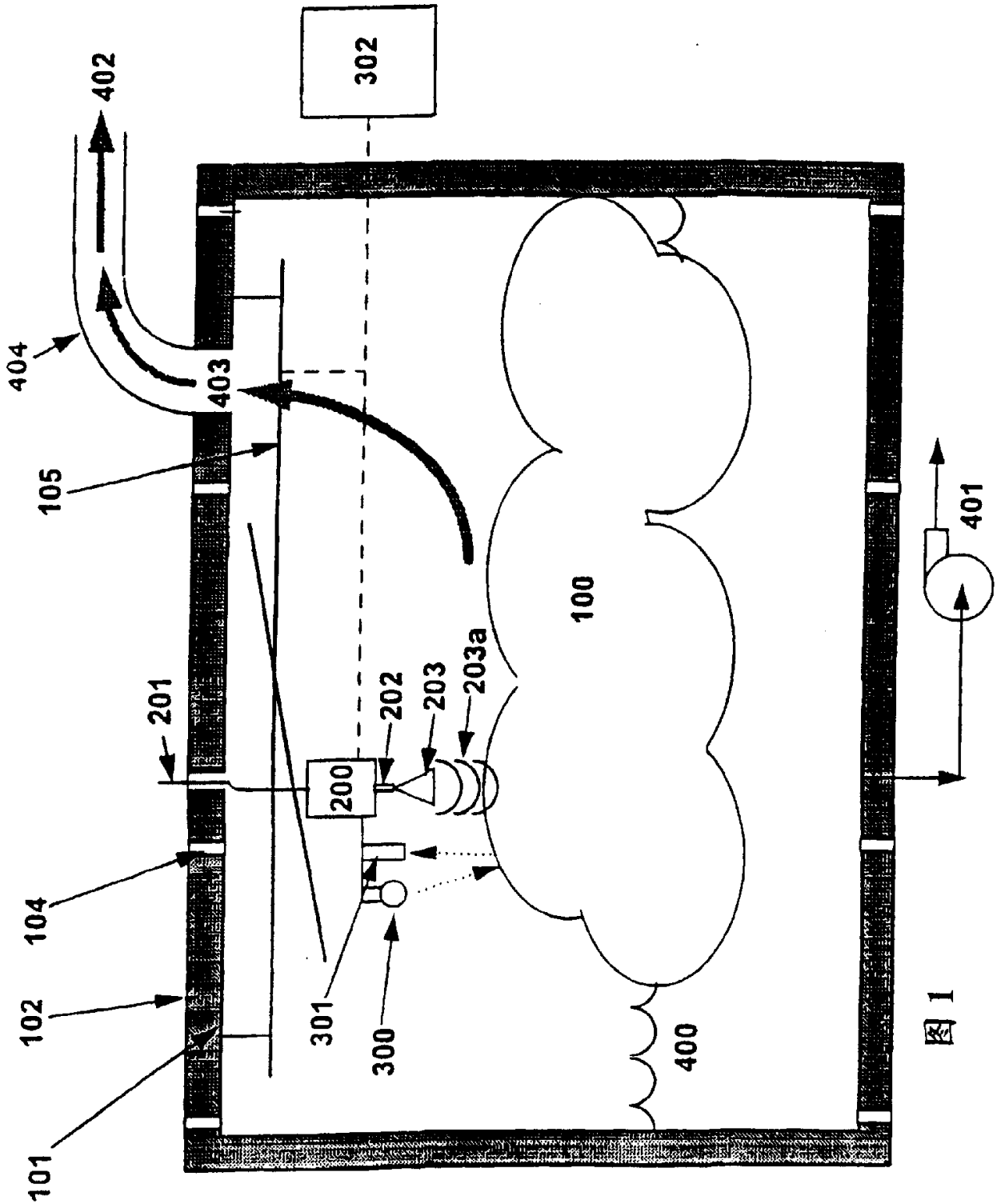
人工生产的气体水合物可以用轮船、槽船、拖船牵引的驳船或浮动容器由海上储存容器运送到岸上。在最优选的布局中，将螺旋送料器和重力送料联合，通过管道或机械传送器将水合物颗粒由海上储存容器输送到槽船。该槽船能但不要求能在标准压力下储存颗粒。颗粒可以以固体货物的形式、或在水中、或在烃基液体中输送至岸上。在运输过程中由颗粒中逸出的气体可加压和/或用来操作槽船和冷却设备，其它处置多余气体的设备。

水合物颗粒也可储存在地下储存室，例如在岩石地层中爆破出的大洞穴。这可以在供给水合物之前用冷却/冷冻地下储存洞穴来完成，所有自然存在的水冻结并在“容器”壁形成隔离冰壳。用这种方法可避免气体由储存孔洞逸出。象普通隔离容器一样，根据本发明生产的气体水合物可在接近大气压力下储存，下面将对此进一步详细说明。

人工生产的气体水合物在输送以后用其它方法例如螺旋送料器由槽船泵输或传递到海上的一个或多个储罐。气体也可以在船上用现场再气化方法进行回收。可以用不同的加热方式例如燃气电站的排放物或流出涡轮机的热水完成融化。冷的熔融水可用作任何电站的冷却剂，从而改善一般冷却塔的效率。槽船卸空后，可装载熔融水和工艺水。该水可来自前面的货物。熔融水将成为槽船由岸边至海上平台的压舱物。当槽船在平台装载颗粒物时，就卸下熔融水。平台上的容器接收熔融水以用于水合物生产。如果需要，可由熔融水和工艺中除去空气并任选地进行预处理。空气的去除可在岸上和/或海上进行。此外，该水可用来注射油库。

在管道或油库岩石地层中分解水合物积累物的情况下，在分解反应中产生的液体水和气将以任何其它流体形式流动。因此，不需要特殊处理。

说明书附图



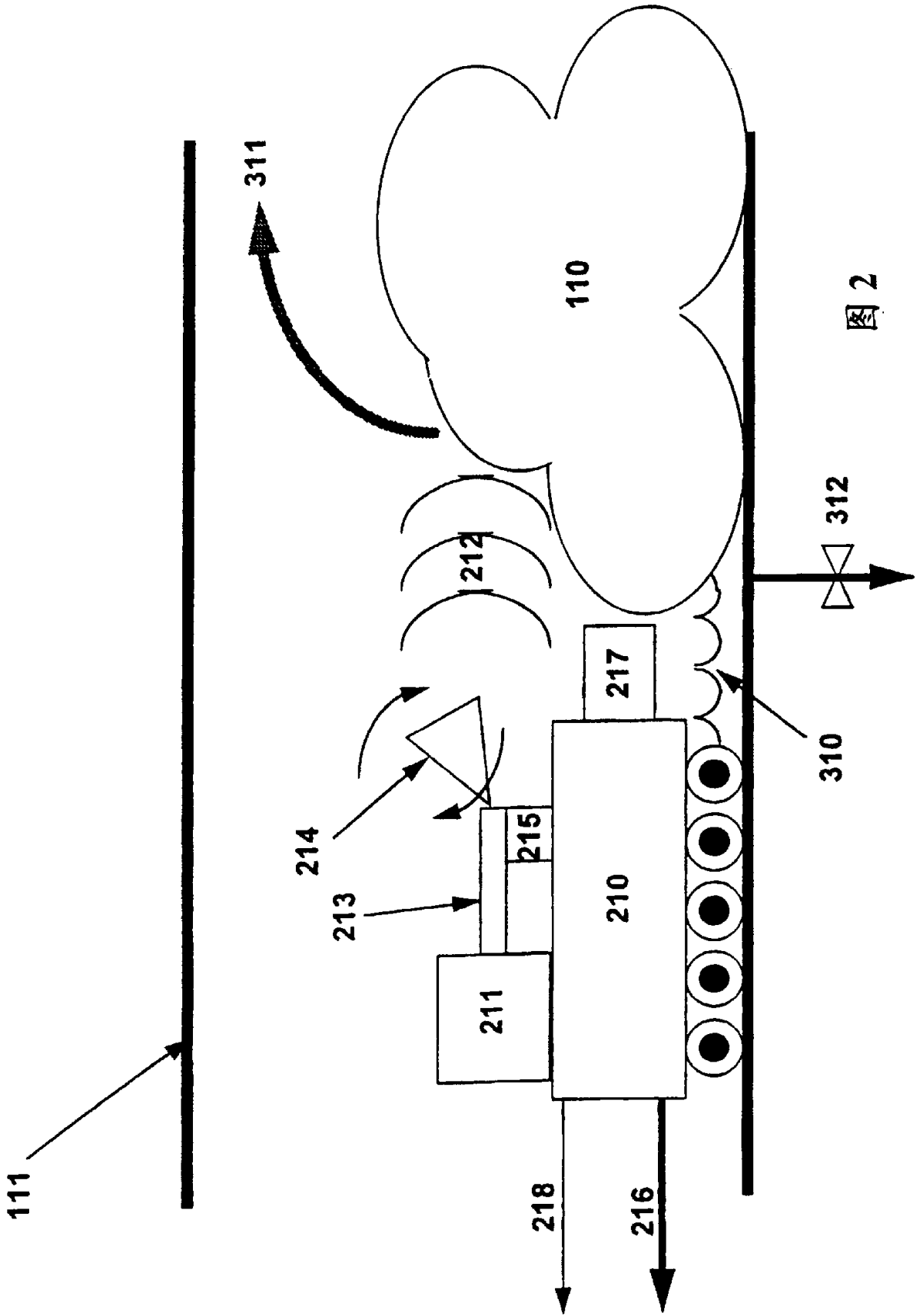


图 2

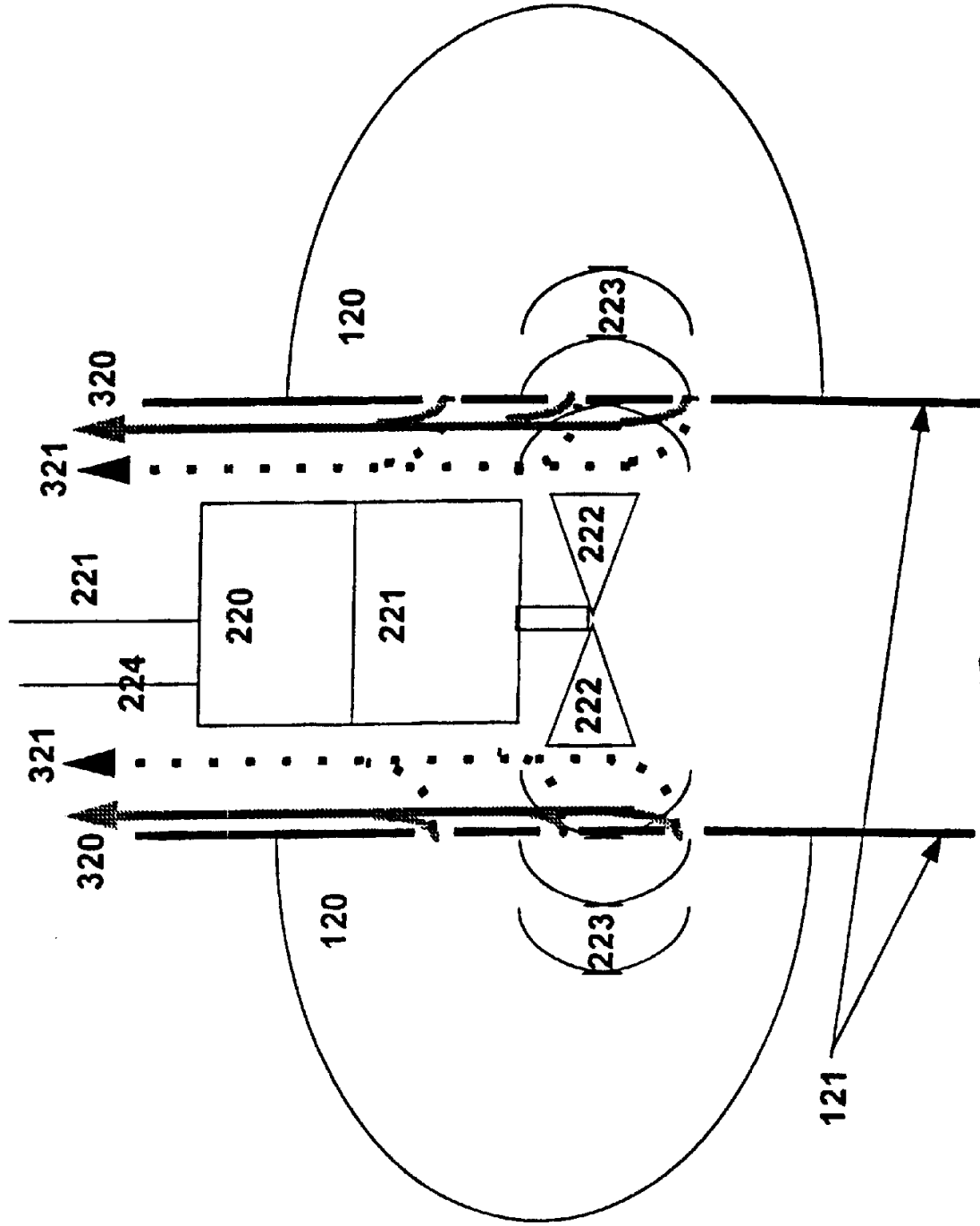


图 3