

公告本

申請日期	86.12.17
案 號	86119073
類 別	C01B 3/00

A4
C4

438718

Int. (C4) 各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、發明名稱	中 文	氣體水合物之製法
	英 文	PROCESS FOR MAKING GAS HYDRATES
二、發明人	姓 名 國 籍 住、居所	1. 羅伯 法蘭德瑞克 漢那曼 2. 大衛 大-探 黃 3. 君萍 龍 4. 羅蘭 柏那 沙格 1. 美國 2. 中華民國 3. 中國大陸 4. 加拿大 1. 美國德州普蘭諾市法利布魯克路5912號 2. 美國德州普蘭諾市喬馬路3520號 3. 美國德州普蘭諾市曼多它路6017號 4. 美國紐澤西州隆尼米市西伊米斯罕路207號
三、申請人	姓 名 (名稱) 國 籍 住、居所 (事務所) 代 表 人 姓 名	美商美孚石油公司 美國 美國維吉尼亞州法爾費克斯市格羅斯路3225號 愛德華·曲·維蘭斯

438718

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
I P C分類：

A6

B6

本案已向：

國(地區) 申請專利，申請日期： 案號： ☐有 ☐無主張優先權

美國 1996年12月17日 08/766,983 ☒有 ☐無主張優先權

有關微生物已寄存於：

，寄存日期：

，寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明⁽¹⁾

本發明係關於一種連續製造晶籠化合性氣體水合物方法，特別是天然氣及與其相關氣體混合物，以及其它水合物形成氣體，與其所用之一種裝置。本發明亦關於在同樣裝置內，一種連續分離水合物為水與氣體的方法。

氣體水合物為一種特殊的包含性化合物種類，其於輕烴(1至4碳)成份及其它輕氣體(CO_2 , H_2S , N_2 , 等等)，實質於高壓低溫下與水反應而形成。天然氣水合物為固體物質，其於濃漿液或為固體形式性時不易流動。長久以來，在近60年時間內，因為它們具有會在油類或氣體製造與輸送系統內阻塞管道的困擾性，故一直為工業界視為一種煩惱。為了要降低氣體生產與輸送成本，多年來，石油業與氣體工業持續支持抑制水合物的研究，以圖解決此氣體水合物困擾。(1959年New York McGraw.Hill出版，D. Katz等人所著天然氣手冊，189-221頁；1991年Marcel Dekker出版，E.D. Sloan, Jr所著天然氣晶籠化合性水合物。)天然產生的天然氣水合物，亦為工業界視為替代能量來源的有興趣對象。(1994年E.G. Sloan, Jr, J. Happel, M.A. Hnatow編輯之天然氣水合物國際研討會，225 - 231頁，R.D. Malone所撰氣體水合物組態及形態總論；232 - 246頁，K.A. Kvenvolden所撰天然氣水合物的產生與討論)。

天然氣水合物於每立方英尺固態天然氣水合物內，可以含有高至180標準立方英尺的氣體，故已有數項研究建議以水合物儲存與運送天然氣(1946年B. Miller與E.R. Strong所著 Am. Gas Asso. Mon 28(2), 63)由於水合物具

(請先閱讀背面之注意事項再填為本頁)

裝

訂

線

五、發明說明⁽²⁾

有的氣體高濃度，使得研究人員考慮以人為形成此類物質，以使天然氣儲存與運送更安全且更具成本效益。頒與 Gudmundson 的美國專利第 5,536,893 號揭示一種製造水合物的多段式方法。請另參考 Gudmundson 等人於 1995 年 6 月，由 NL, The Hague 出版之"以冷凍水合物運輸天然氣"，ISOPE Cont., Proc. VI, 1994 年 2 月 SPE Production & Facilities 所出版"以冷凍水合物儲存天然氣"。

Cahn 等人的美國專利第 3,514,274 號教導一種製法，其中的固體水合物相，是由一系列製程步驟產生，之後被送入儲存或是直接到海運船隻。此方法需要以濃縮水合物漿液輸送儲存或作海上運輸。另亦提議以氣送方式曾經壓縮水合物塊與圓柱，經由導管與管線輸送。此點可參考 1989 年 Smirnov, L.F. 之"使用氣體水合物之新科技"，Teor. Osn. Khim. Teknol. V23(6), 808-22 頁，1993 年 1 月 21 日申請專利序號 WO 93/01153。

根據已出版文獻(1991 年 E.D. Sloan 之天然氣的晶籠化水合物，Marcel Dekker)，從攪拌槽而來，經管線運送濃縮氣體水合物漿液方式，無法達成可靠的操作，或甚至是半連續式的操作。主要因素在於反應器及混合器易遭阻塞與結垢。目前對氣體水合物研究方面，仍然著重在以改良的化學與／或機械方法，避免氣體水合物阻塞或結垢(Long J. 之"氣體水合物形成機轉及動力抑制作用"PhD dissertation, 1994, Colorado School of Mines, Golden, Colorado; Sloan, E.D. "天然氣相關之水合物現代技藝"，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(3)

1992年6月 Topical Report GRI 91/0302; Englezos, P., "晶籠化合物水合物", Ind. Eng. Chem. Res. V32, pp 1251-1274, 1993)。

氣體水合物為特殊包含性化合物，具有稱為晶籠性的晶體構造。氣體分子實質上陷落於或連接於包含氫鍵結水分子的擴大水晶格網絡。該構造穩定之因，在於氣體與水分子間微弱的凡得瓦力，與籠內水分子間之氫鍵結。晶籠化合物水合物結構I的每一單位晶體，含有供46個水分子的2組十四面體(tetrakaidecahedron)空穴，及6組十二面體(dodechedron)空穴，落於其中的氣體可包含甲烷，乙烷，二氧化碳，與硫化氫。另一方面，晶籠化合物水合物結構II的每一單位晶體，包括供136個水分子的8組大十六面體(hexakaidecahedron)空穴，及16組十二面體空穴。

本發明提供一種連續製造水合物方法，其包括步驟為：

(a)加壓一種水合物形成氣體到一高壓，冷卻該水合物形成氣體到該高壓下之氣體-水-水合物平衡點之下；

(b)冷卻液態水到該高壓下之氣體-水-水合物平衡溫度以下；

(c)令該水合物形成氣體於該高壓下，注入包含移動表面的反應區；

(d)於該反應區內，霧化水並接觸該水合物形成氣體，以在該反應區形成氣體水合物；

(e)於該移動表面沉積該氣體水合物；及

(f)由該移動表面收集該氣態水合物。

五、發明說明(4)

反應區壓力至少要足夠形成該氣體水合物，而溫度必須低於水與水合物形成氣體混合物的水合物熱力平衡點，以形成該氣體水合物。本發明方法，以更含有將水與氣體在反應區及移動表面霧化及噴佈為較佳。本方法亦可選擇性包括令一冷凍過加壓天然氣混合物，流至移動表面收集點前的移動表面一點。水合物製造系統的移動表面，可為具有相當高能量與活性核粒化位置的平滑與／或粗糙表面。適當的移動表面包括金屬性或非金屬性表面，或是含有砂，沸石或類似添加物或不純物，能促使氣體水合物形成的表面。移動表面亦可為水流可穿透或不可穿透。收集步驟(f)更通常包括刮除，或其它由移動表面移除該氣體水合物，更可選擇性包含水合物的壓碎。收集步驟中，水合物更可運用冷凍天然氣混合物吹過水合物而乾燥。收集之水合物可再由反應區抽出，較佳為經過以無爆炸性氣體混合物灌填過之出口區，例如以惰性氣體，燃燒廢氣，不可燃天然氣化合物，或氫含量甚低之iv管排氣(例如低於4%)者。

本發明方法，可連續的由適當之水合物形成氣體(例如天然氣混合物)與水製造水合物。一具體實例中，本發明可善用於天然氣的儲存與輸送，以作為管線或液化天然氣(LNG)方式以外的選擇。於另一具體實例中，本發明可為水合物，脫鹽作用，或其它氣體水合物製造的氣體分離目的之連續性製造氣體水合物。可用的含水供料，包括清水或純水或鹽水(例如海水)，以及任何溶有顆粒或其它物質

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(5)

的水。形成水合物的氣體，可以是純烴氣體(1到4碳)，天然氣混合物，及其它例如氮氣，二氧化碳，硫化氫等可形成水合物氣體。氣體可溶有其它不純物，例如顆粒與其它不形成水合物物質，與化合物。在較佳具體實例中，本發明方法使用旋轉鼓分離氣體水合物。此具體實例實質上提供了一種單一步驟的製造與分離，因此設備尺寸與成本降到最低——特別對於遙遠海上的船板或平台應用之氣體積存具實質之技術性與經濟性優點，甚至可以包括到製油業相關氣體方面。其它旋轉鼓槽例子亦用於噴佈乾燥機(1936年6月，"Petroleum Refiner" V.15(6), 205-209頁)。本發明方法較以往已知水合物製造方法為優的三個主要點，在於(a)水合物製造／分離在單一槽內進行，降低資本成本；(b)不需輸運濃縮漿液；與(c)水合物的輸送只限於離開製造區的固體流部份。

本發明提供一種連續由水及水合物形成氣體，如 CO_2 ， H_2S ，天然氣，及相關天然氣及其它許多，製造水合物方法。然而在以下是以天然氣，作為敘述中製造程序的氣體組成份。但此已足顯示，對於熟諳此藝者，本發明之原理原則可作依循，用於不同於天然氣的水合物形成氣體，故本發明不會因此原因被視為僅限用在天然氣。本氣體水合物製造方法可運用在岸上或海上作業。

圖1為具有循環與冷卻／乾燥操作的氣體水合物製造方法簡化示意圖。

圖2為簡化之剖面示意圖，顯示本發明一具體實例選擇的

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(6)

製程步驟，稱為氣體連續性水合物製造方法。

圖3為簡化之剖面示意圖，顯示本發明另一具體實例選擇的製程步驟，稱為水連續性水合物製造方法。

供料

可用之含水供料包括清或純水(例如湖水或河水)與鹽水(例如海水)。另外已受到顆粒，或其它物質污染的水，例如製油過程產生的水亦可使用。被用來形成水合物的氣體可以是純烴氣體(1到4碳)天然氣供料混合物，以及其它水合物形成氣體，例如氧氣，氮氣，二氧化碳，與硫化氫及其各別混合物。氣體可以被其它不純物污染，例如顆粒及其他非水合物形成物質或化合物。此兩者供料在進入氣體水合物生產(反應)區前，以加壓到充份高壓，且冷卻到充分低溫為較佳，並以水與氣體兩者，均恰當的在反應區與移動表面上霧化／噴佈成小滴並分佈為佳。

製程條件

	溫度℃			壓力，kPa		
	可用	較佳	更佳	可用	較佳	更佳
水合物形成階段	-10到25	-5到15	-3到5	100到100000	500到10000	500到5000
冷凍階段	-30到0	-20到0	-20到-5	100到500	100到300	102.5到200

氣體水合物形成區的製程條件，以能控制在相當恆定的壓力與溫度為較佳。水與氣體入口壓力，由水合物形成速率決定，以期得到壓力，溫度，與水合物生產速率在穩定狀

五、發明說明(7)

態的條件。在一較佳具體實例中，使用一種具選擇穿透性物質作為移動表面。水合物形成區壓力應維持在氣體水合物形成條件。穿透性表面兩側壓力差(ΔP)可以小到0.1 kPa，或高到10000 kPa。

	溫度 $^{\circ}\text{C}$			壓力，kPa		
	可用	較佳	更佳	可用	較佳	更佳
積存鼓內	-10到25	-5到15	-3到5	0.1到10000	10到5000	100到1000

移動表面敘述

水合物生產系統的移動表面可以是一平滑表面，一粗糙表面具高能量與活性核粒化位置，或是平滑與粗糙表面的組合。適合之移動表面包括金屬性或非金屬性表面，任何沉積有砂，沸石或其它不純物，足使促進氣體水合物形成之表面，而以含金屬的高張力強度表面為較佳。該移動表面亦可是水流可穿透或不可穿透者。

詳細製法敘述

現請參考圖1，被冷卻後之天然氣流10注入壓縮機20，並在此被壓縮到製法條件表指定壓力。一組後冷卻器30將已壓縮天然氣流的溫度冷凍到製法條件表指定之製程條件。在此同時，以壓力為常壓，而溫度接近水合物成形條件的水流40流入供料泵50，令水流壓力提升到不超過已壓縮天然氣32約1500 kPa。水流40可以是清水，海水，或清水與海水以任何比例混合，並含有如顆粒或它種可溶化學

五、發明說明(8)

物之部份不純物。

水流52與壓縮天然氣流32，合併供入一氣體水合物製造裝置100，製出絕對壓力為一大氣壓，由約-18℃到約-12℃的冷凍氣體水合物流200。該氣體水合物製造裝置係以冷凍劑循環管線在兩種溫度冷追蹤：冷凍劑流205由約-6℃到16℃，而流305由約-24℃到約-18℃。各冷凍劑循環管線是由一壓縮機(201，301)，中間冷卻器(202，302)與節流閥(203，303)所組成。各循環管線的冷凍劑可以是HCFC'S(例如R-12，HFC-134a)，HFCs(例如r-22，R-407C，R-502，HFC-404A)，煙(例如丙烷，異丁烷)，或氨水。

圖2顯示一種可能的氣體水合物製造裝置之具體實例—氣體連續水合物之製造。高壓水流52經噴嘴302進入水合物製造裝置600的成形區601。噴嘴將水霧化為粒滴，直徑在1-1000微米。能夠生成所需噴水效果的商用噴嘴包括Bete Fog系列的NF3000 - 6000(Bete Fog公司生產)，或是Whirljet與Fulljet系列噴嘴(Spraying Systems公司生產)。

壓縮天然氣流32經過一個或多個口，或一個或多個分配排組，以軸向或旋轉式進入成形區601，並被均勻分佈於整個成形區601，此區壓力維持在約790到約10,500 kPa，溫度由約0℃到約21℃。噴嘴可以選擇性分配在鼓區周圍，以獲致最大效果。例如，可以氣體噴嘴集中氣體流於鼓區一側，乾燥製得之氣體水合物。

壓縮氣可以與水供料分開進入反應器，或選擇性的亦可

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(9)

先與水供料混合後，經適當噴嘴進入反應器600。成形區601溫度是由連接到高溫冷凍循環管線(圖1)的冷追蹤管(圖上未示)保持。過剩水由排水孔607離開成形區601底部。過剩氣體606由排組開口移出成形區601。

水與氣體幾乎立刻在接觸時反應成天然氣水合物。反應器內壓力與溫度條件經調整以適合水合物形成，而在膨脹前氣體壓力以經調節，使能利用Joule-Thomson效果方式提供膨脹時冷卻為較佳。除非在壓力與溫度間有必須的比例代表氣體水合物及水之間的平衡，否則反應器溫度以降低到平衡溫度以下數度為較佳，如此可以提升天然氣水合物生成的反應速率。大多數情況下，由1°C到10°C的次冷卻已足夠，而一般次冷卻在由2°C到6°C間不等。本發明之一較佳具體實例中，氣體水合物的製造，濃縮，與純化是在單一裝置：旋轉鼓式槽。

因為它們尺寸微小且氣體/水之間界面面積很大，水滴與溶入其中的天然氣是在全是氣體的型態中形成水合物601A，亦或是在與可移動表面602接觸的當時立即形成水合物。同樣的，成形區601剖面可以是圓柱式，或由移動表面602組態決定之另一種形式。組成移動表面物質可以是平滑或粗糙，具有高能量與活性核粒化位置。移動表面可以是金屬性或非金屬性，平滑或粗糙，或是任何能促進水合物生成，沉積有砂，沸石或其它不純物之表面。移動表面可以是或不是能夠穿透過氣體與／或水流。一可透過表面兩側壓差，可以是從不需考慮到整個成形區601錶壓範

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

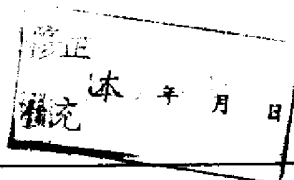
五、發明說明⁽¹⁰⁾

圍。

水合體601A以吸附力附著於移動表面602，而若其為可通過水與／或氣體者時，氣體／水流流穿移動表面602。此外，亦可選擇性加上附有噴嘴701的水洗區700，以將過剩水噴佈到水合物晶體，以移除沉澱物(例如鹽與小雜質)。另外，尚可選擇性以氣體乾燥區800乾燥水合物，此處過剩氣體接觸到附於移動表面602的水合物。進入氣體乾燥區的氣體可以以相同或不同口，或如前所述氣體分配排組進行。進入氣體乾燥區氣體可以以低溫冷凍管線(參見圖1)先行冷卻，以助冷凍水合物穩定。

刮刀900機械式的由移動表面602移走水合物晶體，並在其後以一對旋轉滾壓輪或磨碎輪902、904壓碎。滾壓輪以覆有一層彈性材料(例如橡膠，聚合複合物)以助成形區601與冷凍區1000間形成一高壓密封。

由於進入冷凍區的水合物晶體遠在其介穩態溫度之上，故冷凍區1000必須維持在水合體形成壓力(由約790到約10,500 kPa)以避免分解。一組螺旋輸送機1010將水合物由裝置移出儲存或到船上／駁船裝載。冷凍區出口的另一對旋轉滾壓輪或磨碎輪(圖上未示)，在冷凍區的高壓大氣與低壓的出口間建立密封。冷凍區1000以連接到低溫冷凍管線的冷卻追蹤管，或是以循環於整個冷凍區的冷凍氣體，維持在水合物介穩溫度(由約-18℃到-12℃)。冷凍區補償大氣的冷凍氣體，必須氧含量在3 V.%以下，以免爆炸發生，其可含有任何天然氣，氮氣，二氧化碳或惰性氣(氬，



(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

五、發明說明(11)

氖，氫，等)之非凝結性氣體混合物。

水合物製造裝置600之第二具體實例示如圖3—氣體連續水合物製造。此具體實例與圖2明顯不同處，在於以形成區601底部之水連續管608內噴嘴302霧化氣體，以促進氣體水合物形成。在此具體實例中，高壓水流以一或多個開口或分配排組供入形成區601底部。壓縮天然氣流32壓力不超過形成區601壓力200 psi以上。過剩水經排出口607離開形成區601底部。除了以上所提特色外，有關水合物製造裝置之水連續具體實例敘述，均同於以上對圖2所示氣體連續具體實例相同。

水連續具體實例較前述氣體連續具體實例潛在為優者，在於當水供料含鹽份時，經排水孔607離開水合物製造裝置的水中鹽濃度，高於氣體水合物者。因此，該水合物成形裝置601亦能脫鹽。

所得固體水合物顆粒可用作氣體的儲存及運輸。其亦可用於岸上與海上的運輸裝置操作使用。其它氣體亦可用作製造固體水合物顆粒。這些其它氣體，可以是天然製程或工業製程作出之商用產品，或污染物或其它氣體種類。固體水合物顆粒可用在發電廠，以及期望降低污染之製程。固體水合物顆粒可用在天然或人造水性環境，其需要大量加入氣體的情況。

該固體顆粒，可儲存在有壓力的海上平台之海面下儲筒內。此類儲筒可置於海床或靠近平台。其可以水柱透過設計安排的閥與壓力計，以靜力式加壓，以利用水柱方式令

五、發明說明(12)

儲筒與海水隔離。該固體顆粒可於氣體內以固體原料儲放，或浸於冷卻水或煙基液體環境。除了海下儲筒外，油輪，駁船，及類似者亦可使用，或是在以堅固或彈性材料所作浸水筒內。

水合物顆粒與其附著氣體可由海上儲筒，以船舶，油輪，駁船或拖船拖曳之浮動容器，運送到岸。最適當的安排方式，是令在海上儲筒的水合物顆粒，經管線或機械式輸送器，以螺旋輸送機與重力供料方式併用，輸送到油輪。該油輪應能夠儲存顆粒於錶壓以下，但非必須。顆粒可以固體貨物形式，或於水中，或於煙基液體中，運送到岸。運輸過程中脫離的氣體可被加壓，與／或用作運轉油輪與冷卻設備，或其它處理過剩氣體方式亦可使用。

水合物顆粒亦能夠儲存在地下儲存空間，例如岩石成形時吹出之大型地下洞穴。作法是先在放入氣體水合物前，先冷卻／冷凍該地下儲存洞穴，以使天然產生的水結凍，形成一水隔離罩於"儲筒"周圍壁面。如此，則可避免氣體脫離該儲存洞穴。如同一般的隔絕筒槽，根據本發明製造之氣體水合物可在接近大氣壓力下儲存，如以下之更詳細敘述。

經運輸後，水合物顆粒經泵送或其它如油輪上螺旋輸送器方式，轉送到岸上的一個或多個儲槽。氣體可經由現場，或船上再氣化處理回收使用。此融化過程可以多種不同加熱型式完成，例如天然氣電廠排氣，或是取渦輪機排出的熱水。冷融化水可用作任何電廠的冷卻劑，而因此改

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明⁽¹³⁾

良普通冷卻塔的效率。

油輪於空出後，可裝入融化水及製程水。水可由其前批貨恢復其原狀。融化水可作為油輪由岸上駛回海上平台的壓艙水。當油輪於平台裝載顆粒時，同時也卸下融化水。平台上的筒槽接受融化水作水合物製造之用。若有需要，可將空氣自融化水與製程水中移除，並選擇性預處理。移除空氣可在岸上與／或海上進行。此外，水可用來注入儲水區。

水壓力在形成氣體水合物極重要，該壓力可在高於反應器壓力下(高於特定溫度水合物平衡壓力)調節到所需程度。但該水壓力應被調節到，能夠達到足夠水容積注入反應器，並適當分散水為細小粒滴的氣態。由於形成反應的放熱特性，故在構造與操作條件上，特別是壓力，應選擇能夠提供對供料流的最佳可能冷卻方式。此可由調整供給反應槽氣體壓力提供膨脹冷卻(Joula-Thomson效果)達到，此情況之膨脹是以小孔裝置進行。另外，調整反應器溫度低於水合物平衡溫度下數度，通常由約1°C到10°C，較佳2°C到6°C，較為有利，因其可提高水合物形成速率。該形成速率，亦可以在反應器供給水中，加入小水合物晶體晶種，使水合物易由反應器內此物質成長而提高。水合物核種形成於水與氣體相間介面。所以，該水以在氣體相內分散的愈徹底愈佳。該水可以經過與氣體相同的開口，例如噴嘴，供給給反應器，由此在反應器進料區建立一混合效果。另外，反應區內水滴的分散，可以例用如具有分配微

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明⁽¹⁴⁾

細粒滴旋轉板等之分散裝置(以直徑在微米層次者較佳)，或是用反應器內物理式導引或阻隔裝置，或用一攪拌器(圖上未示)。經回收之未反應氣體亦可以垂直於新氣體供料流方向供入反應器，以達到更佳的反應物混合。然而，依據系統總壓力損失與既存氣體壓力，可以定出所需的反應器壓力與各別氣體起始壓力。對於製程的熱平衡，一般說法是反應器壓力愈低，水合物整體能量含量為基礎的生產氣體水合物所需能量亦較低。另一方面，氣體水合物形成反應速率會隨壓力增加，同樣的，反應器壓力必須視供入反應器氣體種類而調整。

水於供入反應器前，可先經脫氣以移除氧及其它氣體。該水可以穩定劑，添加劑與／或小水合物晶種(如上所述)處理。穩定劑可以增加水合物顆粒與其所附氣體的儲存與運送能力。此類藥劑可由天然氣，或天然氣加其它烴類作為起始原料，分離出之烴裂出物製造。添加劑可以是降低水表面張力的化合物，可增加氣體水合物反應速率。

如前所指出，水合物形成反應為放熱性，但利用Joule-Thomson效果氣體膨脹所得，僅佔總冷卻需求一小部份。因此，水合物反應器必須以直接或間接方式冷卻。直接冷卻可由例如外接冷凍機組循環過剩氣體提供。在此情況，則需另一組額外壓縮機。間接冷卻可由冷卻夾套或冷卻元件達成，例如由一組冷凍機組密閉迴路冷卻系統的冷卻劑提供。供給到反應器各流的質量與能量平衡，以調整到能令全部水部份轉化成水合物顆粒較佳，所以製程操作有過

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明⁽¹⁵⁾

剩氣體。反應器槽亦可以過剩水操作，此時則必須與水分離。製程亦可具有過剩氣體與水。然而以過剩氣體操作反應器較佳。依此方法，可形成乾燥水合物，可以降低水合物積存，與阻塞反應器出口的風險。

少量的氣體及任何的水可隨水合物顆粒流動。未反應與移出的氣體與流動水成份可以回收循環；水通常被循環，並與清水供料及分出的氣體一起壓縮，冷卻與直接流回反應器。令循環氣體壓縮到稍高於反應器壓力的壓力，足以使該氣體易於流入其中。循環流亦可加添加劑，並進一步處理以製造水合物顆粒。反應器之未反應氣體選擇性壓縮，再供給到另一於較高壓力操作的類似系統。附氣體之水合物顆粒經如以上所述運送，選擇到凝集設備，或收集小顆粒成大顆粒。最初之水合物顆粒在凝集步驟前，於冷凍機組先冷卻與／或冷凍。冷卻與冷凍可利用壓力變化，直接供入冷卻／冷凍氣體，與／或間接熱交換方式達到。凝集作用目的在於減低水合物總體積，並同時提供更多氣體儲於顆粒孔隙之體積。壓縮或"凝集作用"可在達到最高氣體成份與顆粒穩定性之壓力與溫度下進行，亦即壓力與溫度必須在水合物形成平衡曲線的高壓側／低溫側。添加物可與水合物顆粒混合以改良其性質。依所選定製程條件，總氣體質量百分比大致為顆粒重量的10到40%範圍。凝集作用之後，水合物顆粒可被冷卻與／或冷凍，而維持水合物顆粒內的總氣體含量。壓縮水合物顆粒直徑，依凝集作用方法與所需壓縮程度而不同，但一般凝集後氣體水

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明⁽¹⁶⁾

合物顆粒直徑在例如2-20毫米。同樣的，密度會隨凝集作用方法與凝集作用程度而改變，但一般密度在由850到950 kg/m³範圍。

此種含氣體水合物顆粒，可以在海上平台或岸上製造。平台可以是暫時性或永久性。在岸上則可以選擇近煙來源地點，或其它地點製造水合物顆粒。依此提供的氣體可以是併同其它組成份的天然氣。其亦可為須運離作進一步處理的污染性氣體，而管線須保持水合物形成與冷凍條件者。這些溫度可以容許使用傳統性，合於蒙特婁公約冷凍劑(例如HFA-134)。天然氣供料可以6000 psig，100°F的現成品，符合LNG技術中製程經濟性研究的"LNG & Methyl燃料"，1976年9月SRI製程經濟性計畫報告103號。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

四、中文發明摘要(發明之名稱：

氣體水合物之製法

本揭示內容提供一種水合晶籠化合物的連續製法。本製法包括以下步驟：

(a) 加壓可形成水合物之氣體至高壓，並在此高壓下冷卻該可形成水合物之氣體至低於其氣體-水-水合物平衡點；

(b) 冷卻液態水至該高壓之氣體-水-水合物平衡溫度以下；

(c) 將該可形成水合物之氣體加入含有可移動表面之反應區內；

(d) 在反應區內使水霧化並接觸可形成水合物之氣體，以在反應中形成氣態水合物；

(e) 使氣態水合物沉積於可移動表面上；及

(f) 自移動表面收集氣態水合物。

英文發明摘要(發明之名稱：

PROCESS FOR MAKING GAS HYDRATES)

The present disclosure provides a process for continuously producing ^{clathrate} hydrate. This process includes the steps of:

(a) pressurizing a hydrate-forming gas to an elevated pressure and cooling the hydrate-forming gas below the gas-water-hydrate equilibrium point at the elevated pressure;

(b) cooling liquid water below the gas-water-hydrate equilibrium temperature for the elevated pressure;

(c) charging hydrate-forming gas at the elevated pressure into a reaction zone which contains a movable surface;

(d) atomizing water in the reaction zone in contact with the hydrate-forming gas to form gas hydrates in the reaction;

(e) depositing the gas hydrates on the movable surface; and

(f) collecting the gas hydrates from the movable surface.

六、申請專利範圍

1. 一種製造氣體水合物之方法，其包括：

加壓可形成水合物之氣體到高壓，並冷卻該可形成水合物之氣體到低於該高壓下之氣體-水-水合物平衡點以下：

冷卻液態水到低於該高壓之氣體-水-水合物平衡溫度以下：

將該可形成水合物之氣體與該水加入反應區中，其中該可形成水合物之氣體與水係在該反應區中形成氣體水合物：

使氣體水合物沉積在一旋轉鼓的移動表面上；及

置一刮刀貼近移動表面，以該刮刀將氣體水合物移出該移動表面。

2. 根據申請專利範圍第1項之方法，其更包括在將氣體水合物移出移動表面後，壓碎該氣體水合物。
3. 根據申請專利範圍第1項之方法，其更包括將該氣體水合物由移動表面移出後，由反應區將氣體水合物運出。
4. 根據申請專利範圍第1項之方法，其更包括以清洗水清洗沉積在移動表面上的氣體水合物。
5. 根據申請專利範圍第4項之方法，其中至少一部份清洗水是由移動表面抽取出。
6. 根據申請專利範圍第1項之方法，在從移動表面移出氣體水合物後，其更包括：

令該氣體水合物通過一對旋轉滾壓輪或磨碎輪；及

令該氣體水合物運出反應區。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

7. 根據申請專利範圍第6項之方法，其中該對旋轉滾壓輪或磨碎輪，係在反應區與反應區外側區域間建立一個封口。
8. 根據申請專利範圍第7項之方法，其更包括於該氣體水合物由反應區運出後，使該氣體水合物通過第二對旋轉滾壓輪或磨碎輪。
9. 根據申請專利範圍第8項之方法，其中該第二對旋轉滾壓輪或磨碎輪，係在氣體水合物運經空間與該空間外側區域間建立一個封口。
10. 根據申請專利範圍第6項之方法，其更包括於該氣體水合物由反應區運出後，使該氣體水合物經過第二對旋轉滾壓輪或磨碎輪。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

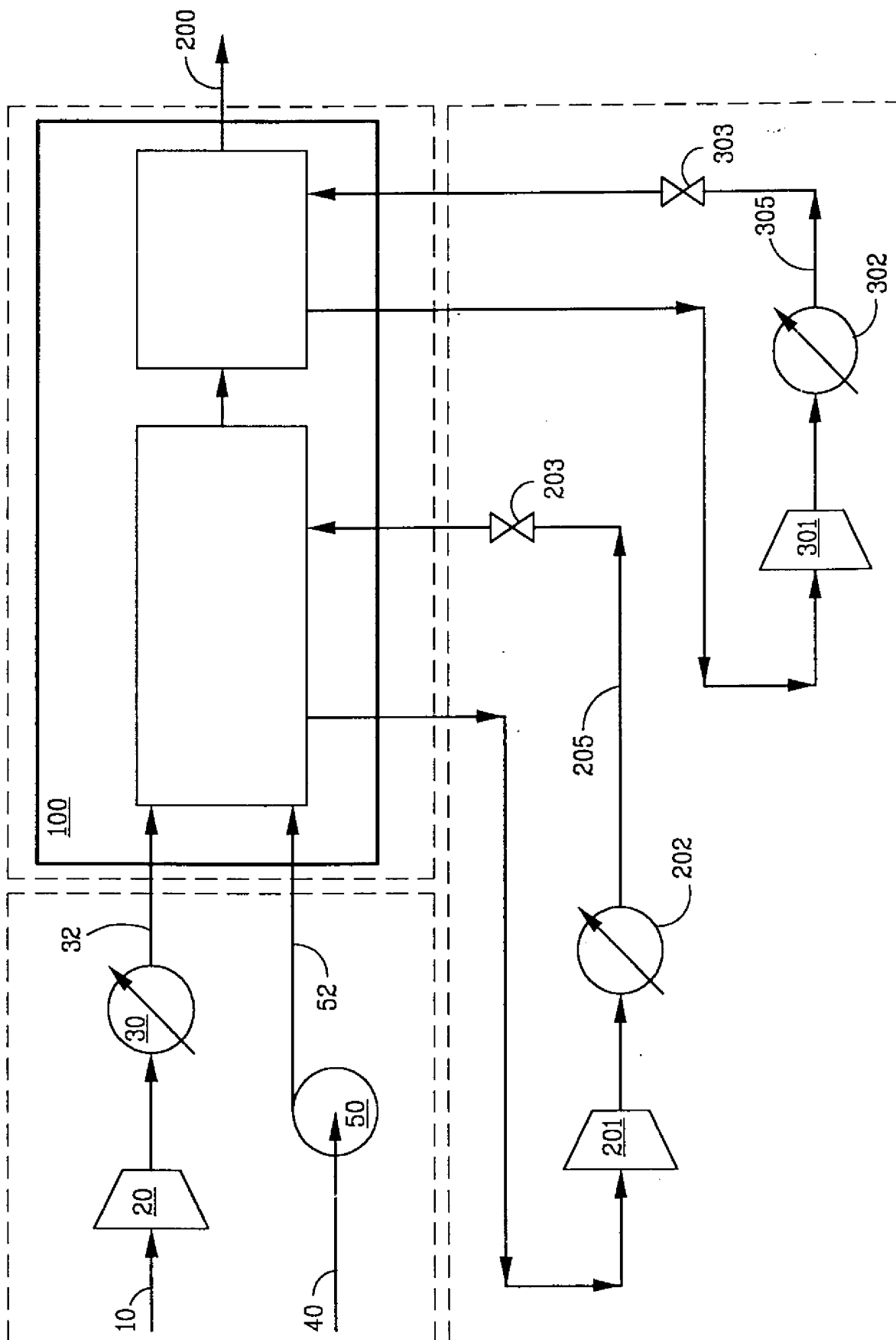
修正
補充

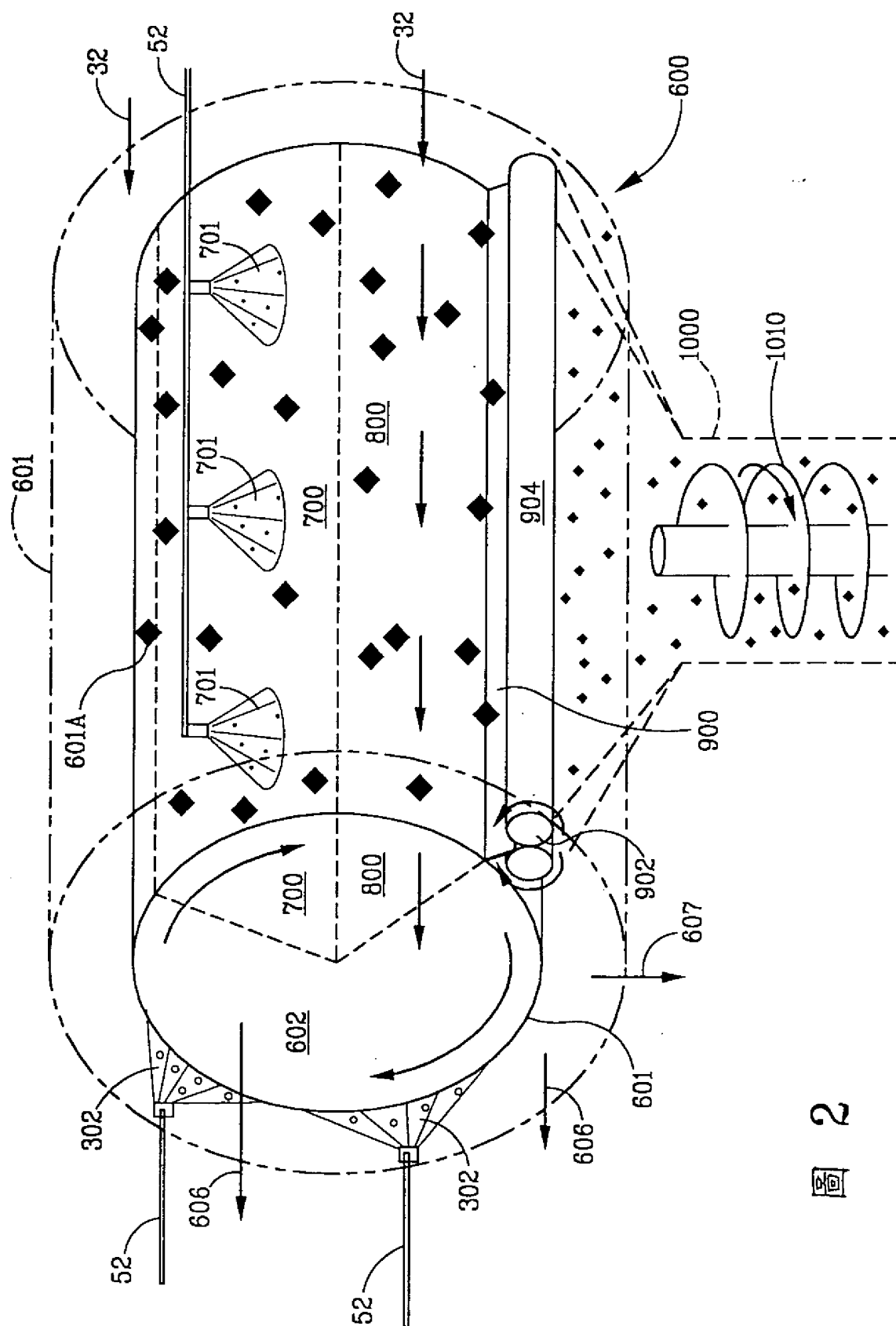
公告本

1/3

1
圖

願請委員明示，本圖修正後是否變回原實質圖。





2

五、發明說明(3)

1992年6月 Topical Report GRI 91/0302; Englezos, P., "晶籠化合物水合物", Ind. Eng. Chem. Res. V32, pp 1251-1274, 1993)。

氣體水合物為特殊包含性化合物，具有稱為晶籠性的晶體構造。氣體分子實質上陷落於或連接於包含氫鍵結水分子的擴大水晶格網絡。該構造穩定之因，在於氣體與水分子間微弱的凡得瓦力，與籠內水分子間之氫鍵結。晶籠化合物水合物結構I的每一單位晶體，含有供46個水分子的2組十四面體(tetrakaidecahedron)空穴，及6組十二面體(dodechedron)空穴，落於其中的氣體可包含甲烷，乙烷，二氧化碳，與硫化氫。另一方面，晶籠化合物水合物結構II的每一單位晶體，包括供136個水分子的8組大十六面體(hexakaidecahedron)空穴，及16組十二面體空穴。

本發明提供一種連續製造水合物方法，其包括步驟為：

(a)加壓一種水合物形成氣體到一高壓，冷卻該水合物形成氣體到該高壓下之氣體-水-水合物平衡點之下；

(b)冷卻液態水到該高壓下之氣體-水-水合物平衡溫度以下；

(c)令該水合物形成氣體於該高壓下，注入包含移動表面的反應區；

(d)於該反應區內，霧化水並接觸該水合物形成氣體，以在該反應區形成氣體水合物；

(e)於該移動表面沉積該氣體水合物；及

(f)由該移動表面收集該氣態水合物。

五、發明說明(4)

反應區壓力至少要足夠形成該氣體水合物，而溫度必須低於水與水合物形成氣體混合物的水合物熱力平衡點，以形成該氣體水合物。本發明方法，以更含有將水與氣體在反應區及移動表面霧化及噴佈為較佳。本方法亦可選擇性包括令一冷凍過加壓天然氣混合物，流至移動表面收集點前的移動表面一點。水合物製造系統的移動表面，可為具有相當高能量與活性核粒化位置的平滑與／或粗糙表面。適當的移動表面包括金屬性或非金屬性表面，或是含有砂，沸石或類似添加物或不純物，能促使氣體水合物形成的表面。移動表面亦可為水流可穿透或不可穿透。收集步驟(f)更通常包括刮除，或其它由移動表面移除該氣體水合物，更可選擇性包含水合物的壓碎。收集步驟中，水合物更可運用冷凍天然氣混合物吹過水合物而乾燥。收集之水合物可再由反應區抽出，較佳為經過以無爆炸性氣體混合物灌填過之出口區，例如以惰性氣體，燃燒廢氣，不可燃天然氣化合物，或氫含量甚低之iv管排氣(例如低於4%)者。

本發明方法，可連續的由適當之水合物形成氣體(例如天然氣混合物)與水製造水合物。一具體實例中，本發明可善用於天然氣的儲存與輸送，以作為管線或液化天然氣(LNG)方式以外的選擇。於另一具體實例中，本發明可為水合物，脫鹽作用，或其它氣體水合物製造的氣體分離目的之連續性製造氣體水合物。可用的含水供料，包括清水或純水或鹽水(例如海水)，以及任何溶有顆粒或其它物質

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(6)

製程步驟，稱為氣體連續性水合物製造方法。

圖3為簡化之剖面示意圖，顯示本發明另一具體實例選擇的製程步驟，稱為水連續性水合物製造方法。

供料

可用之含水供料包括清或純水(例如湖水或河水)與鹽水(例如海水)。另外已受到顆粒，或其它物質污染的水，例如製油過程產生的水亦可使用。被用來形成水合物的氣體可以是純烴氣體(1到4碳)天然氣供料混合物，以及其它水合物形成氣體，例如氧氣，氮氣，二氧化碳，與硫化氫及其各別混合物。氣體可以被其它不純物污染，例如顆粒及其他非水合物形成物質或化合物。此兩者供料在進入氣體水合物生產(反應)區前，以加壓到充份高壓，且冷卻到充分低溫為較佳，並以水與氣體兩者，均恰當的在反應區與移動表面上霧化／噴佈成小滴並分佈為佳。

製程條件

	溫度℃			壓力，kPa		
	可用	較佳	更佳	可用	較佳	更佳
水合物形成階段	-10到25	-5到15	-3到5	100到100000	500到10000	500到5000
冷凍階段	-30到0	-20到0	-20到-5	100到500	100到300	102.5到200

氣體水合物形成區的製程條件，以能控制在相當恆定的壓力與溫度為較佳。水與氣體入口壓力，由水合物形成速率決定，以期得到壓力，溫度，與水合物生產速率在穩定狀

五、發明說明(8)

物之部份不純物。

水流52與壓縮天然氣流32，合併供入一氣體水合物製造裝置100，製出絕對壓力為一大氣壓，由約-18℃到約-12℃的冷凍氣體水合物流200。該氣體水合物製造裝置係以冷凍劑循環管線在兩種溫度冷追蹤：冷凍劑流205由約-6℃到16℃，而流305由約-24℃到約-18℃。各冷凍劑循環管線是由一壓縮機(201，301)，中間冷卻器(202，302)與節流閥(203，303)所組成。各循環管線的冷凍劑可以是HCFC'S(例如R-12，HFC-134a)，HFCs(例如r-22，R-407C，R-502，HFC-404A)，煙(例如丙烷，異丁烷)，或氨水。

圖2顯示一種可能的氣體水合物製造裝置之具體實例—氣體連續水合物之製造。高壓水流52經噴嘴302進入水合物製造裝置600的成形區601。噴嘴將水霧化為粒滴，直徑在1-1000微米。能夠生成所需噴水效果的商用噴嘴包括Bete Fog系列的NF3000 - 6000(Bete Fog公司生產)，或是Whirljet與Fulljet系列噴嘴(Spraying Systems公司生產)。

壓縮天然氣流32經過一個或多個口，或一個或多個分配排組，以軸向或旋轉式進入成形區601，並被均勻分佈於整個成形區601，此區壓力維持在約790到約10,500 kPa，溫度由約0℃到約21℃。噴嘴可以選擇性分配在鼓區周圍，以獲致最大效果。例如，可以氣體噴嘴集中氣體流於鼓區一側，乾燥製得之氣體水合物。

壓縮氣可以與水供料分開進入反應器，或選擇性的亦可

五、發明說明(9)

先與水供料混合後，經適當噴嘴進入反應器600。成形區601溫度是由連接到高溫冷凍循環管線(圖1)的冷追蹤管(圖上未示)保持。過剩水由排水孔607離開成形區601底部。過剩氣體606由排組開口移出成形區601。

水與氣體幾乎立刻在接觸時反應成天然氣水合物。反應器內壓力與溫度條件經調整以適合水合物形成，而在膨脹前氣體壓力以經調節，使能利用Joule-Thomson效果方式提供膨脹時冷卻為較佳。除非在壓力與溫度間有必須的比例代表氣體水合物及水之間的平衡，否則反應器溫度以降低到平衡溫度以下數度為較佳，如此可以提升天然氣水合物生成的反應速率。大多數情況下，由1°C到10°C的次冷卻已足夠，而一般次冷卻在由2°C到6°C間不等。本發明之一較佳具體實例中，氣體水合物的製造，濃縮，與純化是在單一裝置：旋轉鼓式槽。

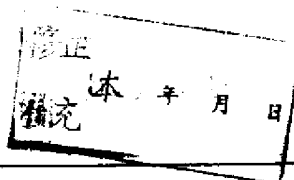
因為它們尺寸微小且氣體/水之間界面面積很大，水滴與溶入其中的天然氣是在全是氣體的型態中形成水合物601A，亦或是在與可移動表面602接觸的當時立即形成水合物。同樣的，成形區601剖面可以是圓柱式，或由移動表面602組態決定之另一種形式。組成移動表面物質可以是平滑或粗糙，具有高能量與活性核粒化位置。移動表面可以是金屬性或非金屬性，平滑或粗糙，或是任何能促進水合物生成，沉積有砂，沸石或其它不純物之表面。移動表面可以是或不是能夠穿透過氣體與／或水流。一可透過表面兩側壓差，可以是從不需考慮到整個成形區601錶壓範

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線



(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

五、發明說明(11)

氖，氫，等)之非凝結性氣體混合物。

水合物製造裝置600之第二具體實例示如圖3—氣體連續水合物製造。此具體實例與圖2明顯不同處，在於以形成區601底部之水連續管608內噴嘴302霧化氣體，以促進氣體水合物形成。在此具體實例中，高壓水流以一或多個開口或分配排組供入形成區601底部。壓縮天然氣流32壓力不超過形成區601壓力200 psi以上。過剩水經排出口607離開形成區601底部。除了以上所提特色外，有關水合物製造裝置之水連續具體實例敘述，均同於以上對圖2所示氣體連續具體實例相同。

水連續具體實例較前述氣體連續具體實例潛在為優者，在於當水供料含鹽份時，經排水孔607離開水合物製造裝置的水中鹽濃度，高於氣體水合物者。因此，該水合物成形裝置601亦能脫鹽。

所得固體水合物顆粒可用作氣體的儲存及運輸。其亦可用於岸上與海上的運輸裝置操作使用。其它氣體亦可用作製造固體水合物顆粒。這些其它氣體，可以是天然製程或工業製程作出之商用產品，或污染物或其它氣體種類。固體水合物顆粒可用在發電廠，以及期望降低污染之製程。固體水合物顆粒可用在天然或人造水性環境，其需要大量加入氣體的情況。

該固體顆粒，可儲存在有壓力的海上平台之海面下儲筒內。此類儲筒可置於海床或靠近平台。其可以水柱透過設計安排的閥與壓力計，以靜力式加壓，以利用水柱方式令

四、中文發明摘要(發明之名稱：

氣體水合物之製法

本揭示內容提供一種水合晶籠化合物的連續製法。本製法包括以下步驟：

(a) 加壓可形成水合物之氣體至高壓，並在此高壓下冷卻該可形成水合物之氣體至低於其氣體-水-水合物平衡點；

(b) 冷卻液態水至該高壓之氣體-水-水合物平衡溫度以下；

(c) 將該可形成水合物之氣體加入含有可移動表面之反應區內；

(d) 在反應區內使水霧化並接觸可形成水合物之氣體，以在反應中形成氣態水合物；

(e) 使氣態水合物沉積於可移動表面上；及

(f) 自移動表面收集氣態水合物。

英文發明摘要(發明之名稱：

PROCESS FOR MAKING GAS HYDRATES)

The present disclosure provides a process for continuously producing ^{clathrate} hydrate. This process includes the steps of:

(a) pressurizing a hydrate-forming gas to an elevated pressure and cooling the hydrate-forming gas below the gas-water-hydrate equilibrium point at the elevated pressure;

(b) cooling liquid water below the gas-water-hydrate equilibrium temperature for the elevated pressure;

(c) charging hydrate-forming gas at the elevated pressure into a reaction zone which contains a movable surface;

(d) atomizing water in the reaction zone in contact with the hydrate-forming gas to form gas hydrates in the reaction;

(e) depositing the gas hydrates on the movable surface; and

(f) collecting the gas hydrates from the movable surface.

