



(51) МПК  
*B01D 7/02* (2006.01)  
*B01D 9/00* (2006.01)  
*B82B 3/00* (2006.01)  
*B82Y 40/00* (2011.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

*B01D 7/02 (2020.02); B01D 9/00 (2020.02); B82B 3/00 (2020.02); B82Y 40/00 (2020.02)*

(21)(22) Заявка: 2018122595, 19.06.2018

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
19.06.2018

Дата регистрации:  
14.04.2020

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 19.06.2018

(43) Дата публикации заявки: 19.12.2019 Бюл. № 35

(45) Опубликовано: 14.04.2020 Бюл. № 11

Адрес для переписки:

620016, г. Екатеринбург, ул. Амундсена, 107а,  
Институт теплофизики УрО РАН

(72) Автор(ы):

Коверда Владимир Петрович (RU),  
 Файзуллин Марс Закиевич (RU),  
 Виноградов Андрей Владимирович (RU),  
 Томин Андрей Сергеевич (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное бюджетное  
 учреждение науки Институт теплофизики  
 Уральского отделения Российской академии  
 наук (RU)

(56) Список документов, цитированных в отчете  
 о поиске: RU 2568731 C1, 20.11.2015. RU  
 2457010 C1, 27.07.2012. UA 102659 C2, 25.07.2013.  
 EP 1892458 A1, 27.02.2008. CN 106268561 A,  
 04.01.2017. CN 101537318 A, 23.09.2009.

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ГАЗОВЫХ ГИДРАТОВ КОНДЕНСАЦИЕЙ НАНОКЛАСТЕРОВ

(57) Реферат:

Изобретение относится к получению газовых гидратов для хранения и транспортировки газа в энергетике и газовой промышленности. Гидратообразование осуществляют во встречных молекулярных пучках разреженного пара и газа, которые поступают в вакуумную камеру через сопла Лавала со снижением температуры на выходе из сопел ниже 100 К и конденсацией с образованием кристаллических нанокластеров льда кубической алмазоподобной структуры. Образование кластеров сопровождается захватом газовых молекул и формированием кристаллогидратной фазы. Содержание газа в закристаллизованном конденсате, полученном

при максимально достигнутой производительности процесса захвата молекул газа, превышает 50 мас.%. Такое содержание достигается за счет дополнительной сорбции газа при образовании кристаллического конденсата, который представляет собой насыщенную газом нанопористую среду, содержащую кристаллогидратную фазу и кристаллический лед. Способ повышает скорость образования газового гидрата, снижает расход хладагента, необходимого для охлаждения подложки, повышает производительность получения газовых гидратов. 1 ил.

RU 2 718 795 C 2

RU 2 718 795 C 2



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.  
*B01D 7/02* (2006.01)  
*B01D 9/00* (2006.01)  
*B82B 3/00* (2006.01)  
*B82Y 40/00* (2011.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC

*B01D 7/02 (2020.02); B01D 9/00 (2020.02); B82B 3/00 (2020.02); B82Y 40/00 (2020.02)*(21)(22) Application: **2018122595, 19.06.2018**(24) Effective date for property rights:  
**19.06.2018**Registration date:  
**14.04.2020**

Priority:

(22) Date of filing: **19.06.2018**(43) Application published: **19.12.2019 Bull. № 35**(45) Date of publication: **14.04.2020 Bull. № 11**

Mail address:

**620016, g. Ekaterinburg, ul. Amundsena, 107a,  
Institut teplofiziki UrO RAN**

(72) Inventor(s):

**Koverda Vladimir Petrovich (RU),  
Fajzullin Mars Zakievich (RU),  
Vinogradov Andrej Vladimirovich (RU),  
Tomin Andrej Sergeevich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Federalnoe gosudarstvennoe byudzhethoe  
uchrezhdenie nauki Institut teplofiziki  
Uralskogo otdeleniya Rossijskoj akademii nauk  
(RU)**(54) **METHOD OF PRODUCING GAS HYDRATES BY CONDENSATION OF NANOCCLUSERS**

(57) Abstract:

FIELD: oil and gas industry.

SUBSTANCE: invention relates to production of gas hydrates for storage and transportation of gas in power engineering and gas industry. Hydrate formation is carried out in oncoming molecular beams of rarefied steam and gas, which enter the vacuum chamber through de Laval nozzles with reduction of temperature at nozzle outlet below 100 K and condensation to form crystalline ice nanoclusters of cubic diamond-like structure. Formation of clusters is accompanied by capture of gas molecules and formation of crystal hydrate phase. Content of gas in the crystallized

condensate obtained at maximum achieved efficiency of the capture of gas molecules exceeds 50 wt %. Such content is achieved due to additional gas sorption during formation of crystalline condensate, which is a gas-saturated nanoporous medium containing a crystalline hydrate phase and crystalline ice.

EFFECT: method increases rate of formation of gas hydrate, reduces consumption of coolant required for cooling of substrate, increases productivity of producing gas hydrates.

1 cl, 1 dwg

Изобретение относится к получению газовых гидратов с целью применения гидратных технологий хранения и транспорта газа в энергетике и газовой промышленности. Хранение и транспортировка природного газа в виде гидратов рассматривается в настоящее время в качестве альтернативы технологиям хранения и транспорта сжиженного и сжатого газа. По имеющимся оценкам для освоения небольших и средних по запасам газовых месторождений гидратная технология хранения и транспорта природного газа экономически более выгодна и безопасна. В таких месторождениях находится около 70% мировых запасов природного газа. В связи с этим актуальными являются разработки экономичных способов получения газовых гидратов и интенсификации процесса гидратизации.

#### ОБЛАСТЬ ТЕХНИКИ

Известные в настоящее время способы получения газовых гидратов связаны с использованием высоких давлений в диапазоне от 30 до 250 бар в лабораторном и технологическом оборудовании при температурах ниже равновесной температуры образования гидрата. Например, давление, соответствующее условиям образования гидрата метана при температурах, близких 0°C, составляет десятки бар. Формирование гидратов при этом требует длительного и интенсивного перемешивания водно-газовой смеси. Такие условия используются в большинстве известных и запатентованных способах получения газовых гидратов. Для интенсификации процесса гидратообразования предлагаются различные способы, среди которых высокодисперсное распыление водно-газовой смеси в атмосфере газа, воздействие ударными волнами на водную среду, насыщенную газом, вибрационное и ультразвуковое воздействие. В ряде западных стран разрабатываются и введены в эксплуатацию опытно-промышленные установки по получению гидратов природного газа. Проводятся активные исследования по возможности использования газогидратной технологии в связи с развитием водородной энергетики. Обсуждаются проекты перевода парниковых газов (главным образом двуокиси углерода) в газогидратное состояние и захоронение их на дне мирового океана.

Предлагаемый способ получения газовых гидратов обеспечивает непрерывность процесса и содержит ряд очевидных технологических преимуществ (прежде всего по производительности и энергетическим затратам) перед известными способами.

В настоящее время известен ряд способов получения газовых гидратов.

Известен способ получения газовых гидратов в газогидратных методах опреснения и очистки морской и минерализованной воды (патент RU 2405740 C2, 24.02.2009, МПК C02F 1/00, B01F 3/04), согласно которому образование гидрата происходит в реакторе в условиях сжатия и охлаждения газожидкостной смеси ниже равновесной температуры образования гидрата при воздействии на смесь ударными волнами с повышением давления и с возникновением дробления капель сжиженного газа и газогидратных оболочек на поверхности жидких капель. Однако практическая реализация способа связана с высокими энергетическими затратами и конструктивной сложностью технологического оборудования.

Известен способ получения гидрата метана либо иного газа (патент GB 2347938 A, 20.09.2000, МПК C07C 7/152), при котором взаимодействие газа с водой происходит в реакторе при термобарических условиях, соответствующих образованию гидрата. Поступление воды в реактор, заполненный газом, происходит через сопла в распыленном виде. Для интенсификации гидратообразования используется ультразвуковой излучатель, который должен разрушать гидратные оболочки на поверхности крупных капель воды. Однако невозможность получения достаточно

больших амплитуд давления из-за большой сжимаемости газожидкостной среды и сильного затухания излучения с увеличением расстояния от излучателя не позволяет обеспечить необходимое увеличение межфазной поверхности и количество центров зародышеобразования газогидрата, и, как следствие, высокую эффективность процесса.

5 Известен способ (патент RU 2293907 C2, 24.08.2004, МПК F17C 11/00) перевода природного газа и других гидратообразующих газов в гидратное состояние с целью его хранения. При хранении природного газа в емкостях в качестве водной гидратообразующей среды используется водный раствор поверхностно-активных веществ. Раствор выдерживают при давлении на 20-30% выше равновесного значения, соответствующего образованию гидрата при заданной температуре. Использование 10 способа, как предполагается, приведет к увеличению массы хранимого газа на единицу объема емкости-хранилища и упрощению способа хранения. Однако низкая скорость образования гидратов при таких условиях не обеспечивает необходимую эффективность использования способа на практике.

15 Известен способ получения газовых гидратов, например, гидрата метана (Пат. RU №2270053 C2, 2006), согласно которому образование гидрата происходит в реакторе в условиях сжатия и охлаждения газожидкостной смеси ниже равновесной температуры образования гидрата при воздействии на смесь ударными волнами с повышением давления и возникновением дробления газовой фазы, которое обеспечивает увеличение 20 межфазной поверхности, увеличение количества центров зародышеобразования газогидрата и, как следствие, приводит к интенсификации процесса гидратообразования. Однако практическая реализация способа связана с высокими энергетическими затратами и конструктивной сложностью технологического оборудования.

Известен способ получения газовых гидратов, например, фреона-134-а в циклическом 25 процессе его кипения-конденсации в замкнутом объеме воды (International Journal of Heat and Mass Transfer. 2017. V. 108. P. 1320-1323.). Суть метода заключается в следующем. Объем камеры высокого давления наполовину заполняется водой. Вода охлаждается до температуры 2-5°C. Затем в камеру подается газообразный фреон-134-а, который при заданной температуре конденсируется и образует жидкий слой на дне камеры. При 30 нагревание нижнего участка камеры происходит вскипание фреона. Поднимаясь вверх по столбу жидкой воды, пузырьки фреона попадают в область более низкой температуры, где на их поверхности происходит нарастание гидратной пленки. На поверхности воды пузырьки разрушаются, оставляя хлопья газогидрата. Газообразный фреон, не перешедший в газовый гидрат, конденсируется на стенках камеры и стекает 35 на дно, смешиваясь с кипящим слоем жидкого фреона. Процесс является циклическим и продолжается до тех пор, пока весь газ не переходит в гидратную фазу. Однако применение этого метода ограничивается газами, имеющими плотность в конденсированном состоянии выше плотности воды.

Наиболее близким по техническому решению к заявляемому изобретению следует 40 считать способ получения газовых гидратов (Патент РФ 2568731, 2014, C1), в котором гидратообразование происходит в насыщенных газом слоях аморфного льда, полученных низкотемпературной конденсацией в вакууме сверхзвуковых молекулярных пучков разреженного пара и газа на охлажденную подложку. Кристаллизация аморфных конденсатов в условиях сильной метастабильности приводит к образованию газового 45 гидрата. Лавинообразное зарождение центров кристаллизации замораживает молекулы газа и не приводит к их вытеснению фронтом кристаллизации. Однако невысокая производительность метода ограничивает его использование в промышленных масштабах.

## СУЩНОСТЬ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Предлагаемое изобретение лишено выше указанного недостатка, связанного с необходимостью отвода теплоты конденсации, и позволяет решить задачу не только значительного повышения скорости образования газового гидрата, но и существенного понижения расхода хладагента, необходимого для охлаждения подложки.

Задача решается тем, что встречные молекулярные пучки разреженного пара и газогидратообразователя, например, метана поступают в вакуумную камеру через сопла Лавалья, которые позволяют разогнать их до сверхзвуковых скоростей. Адиабатическое расширение сверхзвуковых молекулярных потоков приводит к падению температуры на выходе из сопел ниже 100 К и образованию кристаллических нанокластеров льда кубической алмазоподобной структуры. Образование кластеров льда сопровождается захватом молекул газа и формированием кристаллогидратной фазы.

При изучении способов получения газовых гидратов не найдено вариантов синтеза гидратов при взаимодействии встречных сверхзвуковых потоков пара и газа с конденсацией нанокластеров кристаллогидратной фазы.

Изобретение решает задачу повышения скорости и экономичности получения газовых гидратов без применения техники высокого давления, требующего значительных энергетических затрат для его генерации и сложных технических решений при разработке и изготовлении технологического оборудования.

## ПРИМЕРЫ КОНКРЕТНОГО ВЫПОЛНЕНИЯ

Заявляемый способ получения газовых гидратов реализован для метана, этана, пропана и диоксида углерода в лабораторных условиях Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института теплофизики УрО РАН (г.Екатеринбург) при использовании оборудования и приборов, выпускаемых отечественными предприятиями или закупаемых у зарубежных производителей.

## КРАТКОЕ ОПИСАНИЕ РИСУНКА

Рис. 1. Схема способа получения газового гидрата в вакуумном криостате. Установка для получения газовых гидратов при конденсации из сверхзвуковых молекулярных потоков пара и газа. 1 - вакуумная камера, 2 - сосуд Дьюара, 3 - жидкий азот, 4 - сопла Лавалья, 5 - паропровод, 6 - ввод газа.

Описание способа получения газового гидрата на примере гидрата метана сводится к следующему. Формирование газового гидрата происходило в камере емкостью 300 см<sup>3</sup> с предварительной откачкой воздуха до давления не хуже 10<sup>-3</sup> мм рт. ст. Стенки камеры охлаждаются жидким азотом. Схема экспериментальной установки показана на рис. 1. Молекулярные пучки разреженного пара и метана одновременно поступают в камеру через сопла Лавалья, которые разгоняют их до сверхзвуковой скорости. Встречное направление пучков пара и газа обеспечивает их перекрытие на выходе из сопел. Известно, что адиабатическое расширение молекулярного потока разреженного пара на выходе из сверхзвукового сопла приводит к понижению температуры и образованию кристаллических нанокластеров кубической алмазоподобной структуры. Размер кластеров зависит от давления на входе в сопло. Чем выше давление, тем больше размер кластеров и, следовательно, доля кристаллической фазы в потоке. Образование кластеров льда сопровождается захватом молекул газа и формированием кристаллогидратной фазы. Резервуар для воды и газовый баллон размещаются за пределами камеры при комнатной температуре. Изменением расхода пара и газа через сопла регулируется скорость процесса конденсации и производительность процесса получения гидрата. Охлаждение стенок камеры жидким азотом позволяет сохранять кристаллический конденсат неограниченное время. При нагревании его сохранение

наблюдали вплоть до температуры плавления образца. Самоконсервация обеспечивала устойчивость гидрата метана в метастабильном состоянии при температурах выше его равновесной температуры диссоциации, равной ~192 К. Около 273 К наблюдали плавление и разложение, которое сопровождалось интенсивным выделением газа.

5       Содержание метана в закристаллизованном водно-газовом продукте, полученном при максимально достигнутой производительности процесса конденсации, превышало 50 масс. %. Это означает, что объем газообразного метана, выделившегося при плавлении, был в 1000 раз больше объема воды. Такое содержание достигалось за счет дополнительной сорбции газа при образовании кристаллического конденсата, который, 10 представлял собой насыщенную газом нанопористую среду, содержащую кристаллогидратную фазу и кристаллический лед. Содержание газа в полученных образцах значительно превышало теоретическое значение, соответствующее максимальному заполнению полостей образуемого клатратного каркаса молекулами метана, при котором его концентрация не превышает 15 массовых процентов.

15       Для исследовательских целей достоинство предлагаемого способа состоит в возможности изменения концентрации компонентов в диапазоне от 0 до 100 масс. % для изучения структуры и свойств водно-газовых конденсатов.

Предложенный способ пригоден для получения гидрата любого газа. Промышленный вариант установки для производства газовых гидратов может быть реализован при 20 увеличении объема камеры и расходов пара и газа за счет кассетной организации паропроводов. Результаты опытов представляют интерес в связи с разработкой экономичных и безопасных технологий хранения и транспорта газов. В перспективе метод может быть использован при получении гидрата водорода для решения проблемы его хранения и транспорта в связи с развитием водородной энергетики.

#### 25       ИСТОЧНИКИ ИНФОРМАЦИИ

1. Пат. RU 2405740 C2, 24.02.2009, МПК C02F 1/00, B01F 3/04.
2. Пат. GB 2347938 A, 20.09.2000, МПК C07C 7/152.
3. Пат. RU 2293907 C2, 24.08.2004, МПК F17C 11/00.
4. Пат. RU №2270053 C2, 2006.
- 30    5. Патент РФ 2568731, 2014, C1.
6. A.A. Chernov, D.S. Elistratov, I.V. Mezentsev, A.V. Meleshkin, A.A. **A.A. Pil'nik**. Int. J. Heat Mass Transfer. 2017. V. 108. P. 1320-1323.

#### (57) Формула изобретения

35       Способ получения газовых гидратов, например гидрата метана, для их хранения и транспортировки, при конденсации нанокластеров в сверхзвуковых молекулярных пучках разреженного пара и газа, отличающийся тем, что молекулярные пучки поступают в вакуумную камеру в зону распыления через сопла Лаваля навстречу друг 40 другу и имеют на выходе из сопел температуру ниже 100 К, которая обеспечивает образование в расширяющемся потоке пара нанокластеров льда кубической алмазоподобной структуры с захватом молекул газа и формированием кристаллогидратной фазы.

