

2.3 Teilprojekt B2: Test und Optimierung der Hydratabbau-Verfahren im Drucklabor

Koordination: Prof. Dr. R. Eisele (FH Kiel); Dipl.-Phys. S. Marx (CONTROS GmbH)

Projektpartner: Dr. M. Haeckel, Dr. W. Brückmann, Prof. Dr. K. Wallmann (IFM-GEOMAR Kiel), Dr. J. M. Schicks, Prof. Dr. J. Erzinger, Dr. E. Spangenberg (GFZ Potsdam), Prof. G. Deerberg, Dipl. Ing. H.-J. Körner, (Fraunhofer UMSICHT), Prof. Dr. H. Feldmann, Prof. Dr. J.H. Weyhardt, Prof. Dr. I. Mauritz-Boeck (FE Zentrum der FH Kiel GmbH), MA D. Esser (CONTROS GmbH), Prof. Dr. G. Rehder, (Institut für Ostseeforschung, Warnemünde), Dr. A. Khvorost, (BASF AG Ludwigshafen)

Projektbegleitung: Dr. C. Bücken (RWE/Dea), Dr. M. Wilmsmann (E.ON Ruhrgas)

1. Projektbeginn und Laufzeit

1.11.2007, 3 Jahre

2. Projektziele / Problembeschreibung

Das Projekt zielt darauf ab, neue Verfahren zur Methanhydratdestabilisierung und CO₂-Deponierung zu entwickeln und zu untersuchen. Hierzu sollen Abbauverfahren und Gerätekomponenten für den Hydratabbau in verschiedenen Druck-Anlagen unter in-situ Druck- und Temperaturbedingungen untersucht werden. So soll die Zersetzung von Methanhydraten durch flüssiges CO₂ in einer speziellen Probenkammer mit NMR-Technologie als Funktion von Druck, Temperatur und Gesteinszusammensetzung verfolgt und als Prozess optimiert werden (IFM-GEOMAR). Darüber hinaus soll für die in-situ Methanverbrennung zur thermischen Stimulation gashydratführender Sedimente mit dem Ziel der Gasgewinnung ein Reaktor im Labormaßstab entwickelt und getestet werden. Für den Test des Reaktors ist es notwendig, eine Versuchseinrichtung zu entwickeln und aufzubauen, in der das Methanhydrat-haltige Sediment erzeugt wird und die in-situ Bedingungen für die Zersetzung von Gashydraten im Sediment simuliert werden (GFZ). Das Mammut-Pumpen-Prinzip (UMSICHT) stellt ein weiteres zu untersuchendes Verfahren dar, bei dem die Effizienz der Hydratzersetzung durch Wärmezufuhr mit Hilfe der NMR-Technologie (IFM-GEOMAR) getestet und optimiert werden soll. Die Drucklabore am IFM-GEOMAR und am GFZ werden mit geeigneter CH₄- und CO₂-Sensorik ausgerüstet (CONTROS). Einheitliche Datenformate und Steuerung sollen ein späteres, einheitliches Datenmanagement mit einfachem Datenaustausch nach marktgängigen Standards gewährleisten (CONTROS). Außerdem soll im Projekt die kontrollierte chemische Destabilisierung von Gashydraten durch den gezielten Einsatz von Polymeren untersucht werden (BASF). Dabei soll beachtet werden, dass die zum Methanabbau eingesetzten Polymere die Stabilität der CO₂-Hydrate nicht beeinträchtigen. Die zum Einsatz kommenden Werkstoffe müssen an die extremen Betriebsbedingungen in aggressiver Kohlensäure, bei hohem Druck (bis 400 bar) und teilweise hoher Temperatur adaptiert werden (FH Kiel).

3. Stand der Wissenschaft und Technik

Der Methanhydratabbau durch CO₂-Injektion stellt eine CO₂-neutrale Energiequelle dar. Aus umweltrelevanten und sozioökonomischen Gesichtspunkten ist daher die Methangewinnung bei gleichzeitiger CO₂-Deponierung anderen Hydrat-Abbaumethoden vorzuziehen. CO₂-Gashydrate sind zudem thermodynamisch stabiler als CH₄-Hydrate, was eine teilweise Substitution des Methans durch CO₂ möglich macht (Sloan, 1998). Verschiedene Studien in den vergangenen Jahren haben die Durchführbarkeit der Umwandlung gezeigt (Dholabhai et al., 1991; Ohgaki et al., 1996; Seo and Lee, 2001). Da die Umwandlungsgeschwindigkeit allerdings recht gering sein kann, ist es sinnvoll, die Hydratumwandlung durch thermische und/oder chemische Verfahren (wie z.B. die in-situ Methanverbrennung, Mammutpumpe und/oder Polymerzugabe) zu beschleunigen. Hierbei wird eine sehr genaue Prozessführung benötigt, die es nicht nur erlaubt das Methanhydrat schnell zu zersetzen sondern auch das CO₂ zuverlässig in Hydraten zu fixieren. Die Kombination aus thermischer und/oder chemischer Destabilisierung von Methanhydrat mit der CO₂-Injektion stellt eine aussichtsreiche Möglichkeit dar und soll daher näher untersucht und entwickelt werden. Notwendig ist hierzu eine kontinuierliche exakte Überwachung der Experimente und der Vergleich von Ist- und Sollwerten für CH₄, CO₂ und Standardparametern wie Druck und Temperatur mit einem Datenmanagementsystem.

4. Eigene Vorarbeiten / Forschungs- und Entwicklungsbedarf

Am **IFM-GEOMAR** ist ein erstes Drucklabor zur Bildung von CH₄- und CO₂-Gashydraten in wässriger Phase bereits vorhanden. Ein Injektionssystem für flüssiges CO₂, das zur Untersuchung des Verhaltens von kondensiertem Kohlendioxid im Ozean entwickelt wurde, ist bereits fertig entwickelt und wird eingesetzt (Bigalke et al., 2006). Für die experimentelle Bestimmung der Kinetik von Phasenübergangsprozessen unter Beteiligung der Hydratphase existiert mehrjährige Erfahrung bei dem Projektpartner am **IOW** (Brewer et al., 2002; Rehder et al., 2002; Brewer et al., 2003; Rehder et al., 2004). Weiterhin existiert am IFM-GEOMAR langjährige Erfahrung in der numerischen Simulation der Kinetik und Thermodynamik von Gashydraten, insbesondere in natürlichen Umgebungen (Luff et al., 2001; Luff and Wallmann, 2003; Haeckel et al., 2004; Luff et al., 2004; Hensen and Wallmann, 2005; Luff et al., 2005; Tishchenko et al., 2005; Wallmann et al., 2006). Des weiteren wird demnächst am IFM-GEOMAR das industriegeförderte Projekt CLATHRAT (M. Haeckel, K. Wallmann) anlaufen, in dem CO₂-Sequestrierungsstrategien in marinen Sedimenten (CO₂-Hydratbildung, marine Silikatverwitterung) untersucht werden. Im Rahmen dieses Projektes werden 2 weitere Hochdruckanlagen mit der FH Kiel gebaut. Das CLATHRAT-Projekt dient u.a. als Pilotstudie und Unterstützung für die in Arbeitspaket B2-1 geplanten Untersuchungen.

Die Arbeitsgruppe um Herrn Prof. Eisele an der **FH Kiel** verfügt über die gewünschten Kompetenzen auf dem Gebiet der Mechatronik und Konstruktion. Sie hat sowohl in der

Industrie als auch in der Hochschule Entwicklungs- und Konstruktionsprojekte betreut und geleitet und verfügt über jahrzehntelange Erfahrung in der Anwendung technischer Simulationswerkzeuge (FEM). Weiterhin verfügt sie über ausgeprägtes Know-how in der Konstruktionsmethodik. Die Labore für Chemie und Kunststofftechnik der FH Kiel besitzen die Ausstattung zur Durchführung von Untersuchungen zur chemischen, thermischen und Alterungsbeständigkeit (DSC, TGA usw.) der einzusetzenden Werkstoffe, sowie die Werkstoffprüfverfahren (Zug-, Druck-, Biegeversuch) zur Ermittlung der mechanischen Beständigkeit.

Das **GFZ** verfügt über hervorragende Kenntnisse bezüglich der physikalischen Eigenschaften gashydratführender Sedimente und thermodynamischer Eigenschaften natürlicher und gemischter, synthetischer Gashydrate (Schicks et al. 2005, 2006). Darüber hinaus konnten auch Erfahrungen im Aufbau von Apparaturen zur Bildung von gashydratführenden Sedimenten gesammelt werden. (Spangenberg & Kulenkampff, 2005; Spangenberg et al., 2005). Das GFZ verfügt ferner über langjährige Erfahrungen im Aufbau und der Durchführung von Hochdruckexperimenten und besitzt eine Hochdruckentwicklungswerkstatt, welche die Fertigung des Reaktors und des Innenaufbaus der Testapparatur übernimmt. Es liegen bereits Erfahrungen auf dem Gebiet der Entwicklung von multifunktionalen Reaktoren mit integriertem Wärmeaustausch vor. Zudem wurden bereits erste Experimente für die Entwicklung geeigneter Katalysatoren durchgeführt und von beschichteten Al_2O_3 -Monolithen bis zu in Bariumhexaaluminatpulvern eingeschlossenen Pt-Nanopartikeln verschiedene Katalysatorvarianten hinsichtlich ihrer Stoffumsätze und Selektivitäten getestet (Schicks et al. 2001, 2003).

Am **Fraunhofer Institut UMSICHT** wurde bereits ein konkretes Förderverfahren von Gashydraten, das auf dem Mammut-Pumpen-Prinzip basiert, konzipiert (Althaus et al., 2001; Schultz, 2004; Schultz et al., 2004; Schultz et al., 2004). Dabei wird erwärmtes Seewasser durch ein Innenrohr geleitet, um das Gashydrat thermisch zu destabilisieren. Das freigesetzte Methangas wird dann durch ein Außenrohr nach oben abgeführt. Sowohl die Funktionstüchtigkeit als auch die Wirtschaftlichkeit konnten für dieses Verfahren bereits in ersten theoretischen Analysen gezeigt werden. Forschungs- und Entwicklungsbedarf besteht in der Erweiterung dieser Technologie für die Deponierungsaufgabe zur Einlagerung von CO_2 in die Methanhydratlagerstätte sowie in praktischen Untersuchungen zur Verfahrensentwicklung und -optimierung.

Die **Fa. CONTROS** hat bereits Gassensorik als in-situ Wassermesstechnik für die Offshore Oil & Gas Industrie in Kiel entwickelt und u. a. beim IFM-GEOMAR (Schacht, R. „Methan-Ausbruch in der Nordsee“. Bild der Wissenschaften Heft 3/2007) und in der Offshore Industrie (u. a. Norsk Hydro) erprobt. Sowohl die Sensoren „HydroC“ als auch das Datenmanagementsystem „SmartDI“ kann für Mess-, Steuer- und Regelaufgaben in SUGAR eingesetzt werden. Datenmanagementsysteme wurden bereits in dem EUROMAR EU417 Projekt MERMAID erfolgreich eingesetzt. Für das SUGAR-Projekt ist der Einsatz dieser

Querschnittstechnologie wesentlich, da die verschiedenen Messwerte, wie sie in den Teilprojekten erzeugt werden, transparent und einheitlich zusammengeführt werden können. Als international tätiges Unternehmen arbeitet CONTROS mit verschiedenen internationalen „Suppliern“ zusammen wie Aquadyne und Ole A. Nordby AS in Norwegen oder Neptune Oceanographics Ltd. In UK. Damit werden bereits im Vorfeld international angewandte Schnittstellen abgestimmt und die Marktchancen deutlich verbessert.

Die **Fa. BASF** verfügt über Know-how auf dem Gebiet Polymersynthese zu kontrollierter Destabilisierung von Gashydraten. Bei der BASF existieren bereits Polymere, die auf die Bildung von Gashydraten inhibierend wirken und für den eventuellen Einsatz im Ozean (Bioabbaubarkeit) geeignet wären. Die Laboratorien besitzen die notwendige Ausstattung zur Durchführung von Syntheseversuchen sowie zur Produktcharakterisierung.

Folgender Forschungs- und Entwicklungsbedarf ergibt sich für das Teilprojekt:

1. CO₂-Injektion:

- Untersuchung der Umwandlungskinetik von CH₄- und CO₂-Hydraten in Sandsteinmatrix unter in-situ Druck- und Temperaturbedingungen (50–200 bar, 0–25°C) für unterschiedliche Eingangsgrößen (CO₂ liq., H₂O + CO₂ aq., deren Mischungen und Additive (z.B. Argon)) in einer speziell zu entwickelnden Durchlaufkammer (Unterauftrag FH-Kiel) mit entsprechender CO₂- und CH₄-Sensorik (CONTROS).
- Dreidimensionale und zeitabhängige Darstellung der einzelnen Phasen (CO₂-Hydrat, CH₄-Hydrat, gasförmiges CH₄, flüssiges CO₂, flüssiges H₂O) und ihrer Umwandlung in der Durchlaufkammer mit Hilfe der Festkörper-NMR-Technologie.
- Identifizierung der physikalischen, chemischen und geologischen Randbedingungen, unter denen die Gewinnung von Erdgas aus natürlichen Hydratvorkommen und die Fixierung von CO₂ in Hydraten bei optimaler Ausbeute und Reaktionsgeschwindigkeit ablaufen.

2. Thermische Destabilisierung natürlicher Gashydrate durch in-situ Methanverbrennung:

- Auswahl und Prüfung geeigneter Materialien für den Reaktor; Eignungsprüfung für den Einsatz im Bohrloch unter definierten Druck- und Temperaturbedingungen (50-200 bar, 273 – 290 K)
- Optimierung eines Katalysators und Entwicklung einer optimalen Reaktorgeometrie, Test der Materialverträglichkeiten untereinander (Ausdehnungskoeffizienten etc.).
- Aufbau und Optimierung einer Versuchseinrichtung zur Erzeugung von Porenraumhydrat in einer großvolumigen Sedimentpackung zur Simulation natürlicher Hydratlagerstätten, Test und Optimierung des Reaktors.
- Adaption und spezielle Erweiterungen der CH₄ Sensortechnik für den Reaktortest auf Grundlage der existierenden und bereits am IFM-GEOMAR erprobten Techniken.

3. Mammut-Pumpen-Prinzip

- Untersuchung der Destabilisierungskinetik von sedimentären Methanhydraten bei Warmwasser- und CO₂-Zufuhr.
- Experimentelle Untersuchung des Mehrphasentransports (Warmwasser, CH₄-Gas, flüssiges CO₂) in hydratführenden Sedimenten.

4. Sensorik

- Adaption spezieller CH₄- und CO₂-Sensorik an den Drucklaborbetrieb mit Entwicklung der notwendigen Verfahrenstechnik zur kontinuierlichen online Probenentnahme und Aufbereitung in den Sensoren.
- Definition internationaler marktgängiger Datenformate und Messgrößen.
- Implementierung einer an SUGAR angepassten erweiterbaren und modularen Datenerfassung mit einem international standardisierten Interface zum Datenaustausch zwischen den Projektgruppen.

5. Chemische Gashydratdestabilisierung durch Polymeradditive.

- Ausarbeitung geeigneter Testmethoden zu Stabilitätsuntersuchungen von Gashydraten, Festlegung der Testbedingungen für *ex situ* Untersuchungen.
- Test vorhandener Produkte auf ihre Wirksamkeit bei der Hydratumwandlung.
- Entwicklung neuer Polymere und Optimierung bestehender Produkte zur Destabilisierung von Gashydraten.
- Entwicklung neuer Polymere und Optimierung bestehender Produkte zur Stabilisierung von CO₂-Hydraten (falls Gashydratdestabilisierung ohne gleichzeitige Beeinträchtigung der CO₂-Hydratstabilität nicht möglich ist).
- Untersuchung anderer anwendungsrelevanter Eigenschaften (z.B. Bioabbaubarkeit).

5. Arbeitsprogramm

Das Teilprojekt B2 untergliedert sich daher in die nachfolgenden fünf Arbeitsschwerpunkte:

- B2-1 CO₂-Injektion
- B2-2 In-situ Methanverbrennung
- B2-3 Mammut-Pumpen-Prinzip
- B2-4 Sensorentwicklung und Datenmanagement
- B2-5 Chemische Destabilisierung von Gashydraten

Im **Arbeitspaket B2-1** wird die Umwandlungskinetik von Methanhydrat zu CO₂-Hydrat in Sedimenten unter in-situ Druck- und Temperaturbedingungen in einer NMR-Durchfluss-Probenkammer untersucht und optimiert. Die Geschwindigkeit des CH₄-CO₂-Austauschs wird als Funktion von Druck, Temperatur sowie Porosität und Permeabilität der Sedimente systematisch untersucht. Weiterhin werden die Durchflussgeschwindigkeit, die Zusammensetzung des eingespeisten Mediums (flüssiges CO₂, Mischungen aus Wasser und CO₂, Additive wie N₂ and Ar) und die Zusammensetzung des Methanhydrats variiert, um das optimale Verfahren zur Hydratumwandlung zu identifizieren (IFM-GEOMAR). Der Reaktionsverlauf wird mittels ¹H- und ¹³C- Festkörper-NMR-Spektroskopie verfolgt, da nur mit dieser Technologie die Verteilung der unterschiedlichen Phasen (CH₄(g), CH₄(hy), CO₂(l), CO₂(hy)) im Sediment (Sandstein) quantitative bestimmt und dreidimensional dargestellt werden kann. Zur Bilanzierung des umgesetzten CO₂ und freigesetzten CH₄ soll die Anlage am Eingang und Ausgang mit neuartigen Sensoren des Projektpartners CONTROS versehen werden (siehe B2-4). Der hierzu benötigte Durchfluss-Druckbehälter (Unterauftrag FH-Kiel) muss unter Einhaltung der entsprechenden Richtlinien entwickelt werden. Zum sicheren Betrieb gehört auch das Konzept der vorschriftsmäßigen Aufstellung und Wartung. Zu Projektbeginn wird mit der Auswahl, Einlagerungsversuchen (chemische und thermische Belastung) und anschließender Prüfung geeigneter Werkstoffe begonnen. Die Untersuchung der Werkstoffe besonders belasteter Funktionsteile wird projektbegleitend weitergeführt. Die Auswahl und Prüfung NMR-transparenter Materialien wird von der FH-Kiel begleitet.

Im **Arbeitspaket B2-2** soll mit der Auswahl und den Tests geeigneter Materialien begonnen werden. Da hier auch Werkstoffe zum Einsatz kommen, die in B2-1 nicht betrachtet werden, müssen diese Materialien ebenfalls einer sorgfältigen Überprüfung unterzogen werden. Die Untersuchung der Werkstoffe besonders belasteter Funktionsteile wird projektbegleitend weitergeführt. Besonderes Augenmerk erfordert die Auswahl der gasdurchlässigen Membranen für die Diffusion des Methans aus dem umgebenden gashydratführenden Sediment in den Reaktor. Am GFZ gibt es bereits eine geeignete Testeinrichtung, um Membranen auf ihre Durchlässigkeit für bestimmte Gase zu testen. Ebenfalls mit Beginn der Förderung wird das Design des Reaktors (teilweise Unterauftrag der FH Kiel) entwickelt und anschließend mit dem Bau des Reaktors begonnen. Zeitgleich soll mit Beginn der Förderung auch mit der Planung und dem Aufbau der Testapparatur begonnen werden. Als

Katalysatoren sollen zunächst mit Edelmetallen beschichtete Monolithe oder Keramikmatten eingesetzt werden, die einfach herzustellen sind und als erste und einfachste Lösung eingesetzt werden sollen. Im weiteren Verlauf soll jedoch auch der Katalysator optimiert und dem Reaktordesign angepasst werden. Im zweiten Jahr der Förderphase soll der Reaktor getestet werden. Da Druck- und Temperaturbedingungen extreme Anforderungen an das Material stellen, muss davon ausgegangen werden, dass verschiedene Schwierigkeiten bei der Umsetzung des Konzeptes erst in der Testphase erkennbar werden. Das Design des Reaktors muss dann entsprechend angepasst und optimiert werden.

Im **Arbeitspaket B2-3** soll das Mammut-Pumpen-Prinzip (Fraunhofer Institut UMSICHT) zu einer Fördertechnik weiterentwickelt werden, die die Methan-Gewinnung aus Gashydraten bei gleichzeitiger CO₂-Deponierung erlaubt. Fraunhofer UMSICHT wird dazu Experimente an der Durchlaufkammer am IFM-GEOMAR durchführen. In diesen Experimenten wird Warmwasser durch hydratführende Sedimente geleitet und die Zersetzungskinetik der Methanhydrate mit Hilfe der NMR-Technologie verfolgt. Darüber hinaus werden Mischungen von Warmwasser (<31°C) und flüssigem CO₂ eingespeist, um zu ermitteln, wie viel Wärmezufuhr benötigt wird, um die Hydratumwandlung in ausreichender Reaktionsgeschwindigkeit durchführen zu können. Weiterhin wird der Mehrphasentransport (flüssiges Wasser, flüssiges CO₂, gasförmiges Methan) in den hydratführenden Sedimenten mit Hilfe der NMR-Spektroskopie verfolgt und numerisch modelliert, um in Zusammenarbeit mit TP-B1 Anhaltspunkte für die Dimensionierung einer Mammutpumpe mit aktivem Bohrkopf zu gewinnen.

Im **Arbeitspaket B2-4** soll sowohl die Gassensorik als auch ein Datenmanagementsystem adaptiert und erweitert bzw. an SUGAR angepasst entwickelt werden (CONTROS). Zunächst muss speziell für den Drucklaborbetrieb eine eigene Verfahrenstechnik zur kontinuierlichen online Probenentnahme und Aufbereitung in den Sensoren entwickelt werden. Die klassischen, erprobten in-situ Sensoren werden an die Messapparaturen angepasst. Die Verfahrenstechnik in den Sensoren muss derart verändert werden, dass die Spezifikationen der Sensoren auch unter geänderten Messbedingungen (längerer Ansaugweg; hohe Temperaturen) erreicht werden. Für das spätere mechanische und elektrische Interface sollen weitgehend existierende industrielle Standards für mechanische Koppelung und Datenprotokolle erreicht werden. Hierbei müssen insbesondere spätere Anforderungen an die internationale Vermarktung und vorhandene, bereits etablierte Systeme berücksichtigt werden. Hierzu werden die norwegischen Partner Aquadyne, Ole. A. Nordby AS sowie der britische Partner NOL einbezogen. Für die notwendigen Messgrößen und Parameter muss eine Datenerfassung realisiert werden, die auch im Prototypenstadium an den Wechsel von Komponenten und an spezielle Randbedingungen angepasst ist. Mit einem standardisierten Interface zum Datenaustausch soll zwischen den Projektgruppen die Brücke zu einem späteren, industriell vermarktungsfähigen Gesamtsystem bereitgestellt werden.

Im **Arbeitspaket B2-5** soll die chemische Destabilisierung von Gashydraten untersucht werden. In Frage kommen bestimmte Polymere, die für ihre inhibierende Wirkung bei der Bildung von Gashydraten bekannt sind. Synthetisierte Polymere sollen auf ihre Tauglichkeit für die Gashydratdestabilisierung unter Prozessbedingungen untersucht werden. Da im Projekt beabsichtigt wird anstelle des verdrängten Methans CO_2 einzulagern, soll außerdem untersucht werden, ob die Additive, die für Methanabbau eingesetzt werden, die Stabilität der CO_2 -Hydrate beeinträchtigen. Hier gibt es drei Möglichkeiten:

- 1) Die Polymeradditive tragen nur zur Destabilisierung von Methanhydraten und nicht zu der von CO_2 -Hydraten bei.
- 2) Die Polymere verlangsamen in hoher Konzentration die Bildung der CO_2 -Hydrate haben aber in geringer Konzentration keinen Einfluss auf die CO_2 -Phasenumwandlung. Diese Eigenschaften würden den Hydratabbau durch CO_2 -Injektion begünstigen, da eine Verstopfung des aktiven Bohrkopfs durch eine zu schnelle CO_2 -Hydratbildung verhindert wird. In den Fällen 1) und 2) sind Methanföderung und CO_2 -Sequestrierung in einem Prozessschritt möglich.
- 3) Die Additive zur Gashydratdestabilisierung destabilisieren auch in geringer Konzentration und damit in weiter Entfernung von dem Bohrkopf die CO_2 -Hydrate. In diesem Fall sollen weitere Materialien entwickelt werden, die die Stabilität von CO_2 -Hydraten positiv beeinflussen und nach dem Methanabbau in einem nachfolgenden Prozessschritt in die Lagerstätte eingeführt werden.

Im ersten Jahr des Projektes soll geklärt werden, ob die erste (einfachere) Prozessvariante realisierbar ist. Das endgültige Einfrieren der Technologie erscheint frühestens am Ende des zweiten Projektjahres sinnvoll. Das erste grobe Screening wird in Laboratorien der BASF durchgeführt, wobei das Testprozedere und die Testbedingungen festgelegt werden müssen. Materialien mit Anwendungspotenzial werden anschließend unter Bedingungen getestet, die der Umgebung (Druck, Temperatur) in Lagerstätten möglichst ähnlich ist. Diese Tests werden im Drucklabor (IFM-GEOMAR) durchgeführt. Ein wesentlicher Punkt des Arbeitspakets ist die Applikationsform der Wirkstoffe, die beim Testprozedere berücksichtigt werden muss. Für die Maximierung der Performance bei der Hydratumwandlung sowie das Einstellen anderer gewünschter Anwendungseigenschaften (z.B. Bioabbaubarkeit) muss das Verständnis für die Struktur-Eigenschafts-Beziehung gewonnen werden.

6. Anwendungsbereiche / Zielgruppe / Marktanwendungen / Verwertungsplan

Das Interesse an marinen Gashydraten wird besonders aufgrund des steigenden Erdgasverbrauchs und der limitierten Ressourcen in Zukunft weiter wachsen. Gleichzeitig wird dem Handlungsdruck zur Reduktion des Kohlendioxidausstoßes zunehmend mit CO_2 -Sequestrierungs-Ansätzen begegnet (Lackner, 2002). Vor diesem Hintergrund wird durch das Projekt eine Stärkung des deutschen Know-hows im Bereich zweier neuer Technologien erwartet, die im Kern der derzeitigen Fragestellung der Energiewirtschaft stehen:

Erschließung neuer Energiequellen und sichere CO₂-Deponierung. Industriefinanzierte Forschergruppen in den USA, Norwegen, Südkorea und Japan untersuchen und patentieren zurzeit verschiedene Ansätze zur Erdgasgewinnung aus Methanhydraten bei gleichzeitiger CO₂-Sequestrierung. Dieser vielversprechende Ansatz hat das Potential zu einer Schlüsseltechnologie im Energie- und Sequestrierungsbereich zu werden. Durch die hier vorgeschlagenen experimentellen Studien wird neues Know-how generiert, um in diesem Bereich konkurrenzfähige Verfahren zu entwickeln.

Im Rahmen des Teilprojektes sollen verschiedene Verfahrensvarianten untersucht und getestet werden. Kann der erfolgreiche Einsatz einer oder mehrerer der angeführten Methoden zur Förderung von Gas aus Gashydraten nachgewiesen werden, eröffnet sich dafür ein weltweiter Markt. Die eingesetzten Werkstoffe werden unter dem Aspekt ausgewählt, dass sie auch in Produkten für die reale Förderung von Methan aus Gashydraten und Anlagen zur Sequestrierung von Kohlendioxid Anwendung finden könnten. Darüber hinaus stellen die Gassensoren für CH₄ und CO₂ eine Querschnittstechnologie dar, die in vielen industriellen und wissenschaftlichen Applikationen Eingang findet. Die bereits international vorhandenen Nachfragen zeigen, dass im Bereich Öl, Gas und Gashydrate sowie zur Bewertung der „Global Warming“ Problematik und CO₂-Deponierung die Nachfrage nach innovativen Technologien steigen wird. Die spezielle Adaption an Laboraufbauten im Umfeld der Methanhydratforschung erweitert das Marktpotential erheblich. Hier kann Deutschland eine führende Rolle auf dem internationalen Markt einnehmen.

7. Stellung des Teilprojekts im Verbund

Ziel des Gesamtprojektes ist die Entwicklung einer Technologie zum Abbau von marinen Gashydraten bei simultaner CO₂-Einbringung zur sicheren Lagerung in marinen Sedimenten. Die im Teilprojekt **B2** erzielten experimentellen Ergebnisse werden direkt in die numerische Modellierung einfließen, die im Teilprojekt **B1** durchgeführt wird. Die experimentellen Daten werden dabei mit Hilfe von numerischen Modellen ausgewertet, die im Teilprojekt **B1** entwickelt werden. Die Zusammensetzung der Gase, die bei den Umwandlungsprozessen im Labor erzeugt werden, stellt eine wichtige Randbedingung für die im Teilprojekt **B3** untersuchte Pelletier dar. Die im Teilprojekt **A3** geborgenen natürlichen Methanhydrate sollen im Teilprojekt **B2** charakterisiert und experimentell untersucht werden.

9. Arbeitsplan

Vorhaben	07	2008	2009	2010
B2-1 CO₂-Injektion				
Entwicklung und Bau der NMR-Hochdruckzelle und Sensorik sowie Aufbau des NMR-Experiments	■	■	■	
Charakterisierung des Reaktionssystems mittels NMR-Technik			■	
Untersuchung und Optimierung der Umwandlungskinetik von CH ₄ - und CO ₂ -Hydraten in Sandsteinmatrix			■	■
Identifizierung der physikalischen, chemischen und geologischen Randbedingungen der Umwandlungsreaktion				■
B2-2 In-situ Methanverbrennung				
Auswahl und Test geeigneter Materialien (Membranen, Keramiken, Stähle) für den Einsatz im Reaktor	■	■		
Entwicklung und Bau des Reaktors	■	■		
Planung und Bau der Testeinrichtung	■	■		
Entwicklung und Optimierung des Katalysators	■	■	■	
Test und Optimierung des Reaktors			■	■
Adaption der Mess- und Regeltechnik mit Sensorik	■	■		
Adaption und Optimierung der Datenerfassung		■	■	
Auswertung der Daten, Berichte und Publikationen			■	■
B2-3 Mammut-Pumpen-Prinzip				
Versuchsplanung- und Vorbereitung			■	
Experimente zur Destabilisierungskinetik von sedimentären Methanhydraten bei Warmwasser- und CO ₂ -Zufuhr			■	■
Experimente zum Mehrphasentransport in hydratführenden Sedimenten.			■	■
Versuchsauswertung und Modellvalidierung zu B1				■
B2-4 Sensorentwicklung und Datenmanagement				
Definition von Datenübertragungsstandards / Einhaltung internationaler Standards	■	■		
Adaption von Sensorik	■	■	■	
Adaption von Datenmanagementsystem	■	■	■	
Prototypen Installation			■	
Optimierung der beschriebenen Verfahren			■	■
Experimentierbetrieb			■	■
Projektmanagement / Qualitätssicherung	■	■	■	■
Abschlussdokumentation				■
B2-5 Chemische Destabilisierung von Gashydraten				
Einrichtung eines Testlabors für grobes Screening der Polymere	■	■		
Screening bestehender BASF-Polymere im Testlabor auf Tauglichkeit als Methanhydratdestabilisatoren		■	■	
Untersuchung der Polymerwirkungen auf CO ₂ -Hydrate			■	
Optimierung der Polymerstrukturen			■	
Test der Polymere im Drucklabor mit NMR-Sensorik			■	■
Up-Scale der Polymersynthese				■

10. Literatur

- Althaus W., Graen-Heedfeld J., Hadulla A., Schlüter S., Schultz H. J., Schulzke T. (2001) Verfahren und Vorrichtung zur Gewinnung und Förderung von Gashydraten und Gasen aus Gashydraten DE 2001-10141896 A: 20010828.
- Bigalke N, Rehder G, Gust G, Michl F, Labahn E, Steffen H (2006) A new approach to investigate effects of CO₂ sequestration within the deep ocean using advanced pressure lab technology. In: Proceedings of European Geoscience Union (EGU) General Assembly, Vienna.
- Brewer PG, Paull CK, Peltzer ET, Ussler W, Rehder G, Friederich G (2002) Measurements of the fate of gas hydrates during transit through the ocean water column. *Geophys. Res. Lett.* 29: 2081-2084.
- Brewer PG, Peltzer ET, Friederich G, Rehder G (2003) Experimental determination of the fate of rising CO₂ droplets in sea water. *Environ. Sci. Technol.* 36: 5441-5446.
- Dholabhai PD, Englezos P, Kalogerakis N, Bishnoi PR (1991) Equilibrium conditions for methane hydrate formation in aqueous mixed electrolyte solutions. *Canad. J. Chem. Eng.* 69: 800-805.
- Esser, D. (2002) „Mets – The Tool for Pipeline Inspection“. *Sea Technology*, April 2002, Page 51ff.
- Haeckel M, Suess E, Wallmann K, Rickert D (2004) Rising methane gas-bubbles form massive hydrate layers at the seafloor. *Geochim. Cosmochim. Acta* 68: 4335-4345.
- Hensen C, Wallmann K (2005) Methane formation at Costa Rica continental margin - constraints for gas hydrate inventories and cross-décollement fluid flow. *Earth Planet. Sci. Lett.* 236: 41-60.
- Luff R, Greinert J, Wallmann K, Klauke I, Suess E (2005) Simulation of long-term feedbacks from authigenic carbonate crust formation at cold vent sites. *Chem. Geol.* 216: 157-174.
- Luff R, Haeckel M, Wallmann K (2001) Robust and fast FORTRAN and MATLAB libraries to calculate pH distributions in a non-steady state model for aqueous systems. *Comput. Geosci.* 27: 157-169.
- Luff R, Wallmann K (2003) Fluid flow, methane fluxes, carbonate precipitation and biogeochemical turnover in gas hydrate-bearing sediments at Hydrate Ridge, Cascadia Margin: Numerical modeling and mass balances. *Geochim. Cosmochim. Acta* 67: 3403-3421.
- Luff R, Wallmann K, Aloisi G (2004) Numerical modeling of carbonate crust formation at cold vent sites: Significance for fluid and methane budgets and chemosynthetic biological communities. *Earth Planet. Sci. Lett.* 221: 337-353.
- Marx, S.W.H.; Reuter, R.; Badewien, T.; Bartholomae, A.; Boer, M.; Tae Soo Chang; Gemein, N.; Harksen, U.; Koch, M.; Lübben, A.; Rullkötter, J. (2006) „A hydrographic time-series station in the Wadden Sea (southern North Sea)“ DRAFT in Druck, Carl von Ossietzky Universität Oldenburg;
- Ohgaki K, Takano H, Sangawa H, Matsubara T, Nakano S (1996) Methane exploitation by carbon dioxide from gas hydrates - phase equilibria for CO₂-CH₄ mixed hydrate systems. *Journal of Chemical Engineering of Japan* 29: 478-483.
- Rehder G, Brewer PW, Peltzer ET, Friederich G (2002) Enhanced lifetime of methane bubble streams within the deep ocean. *Geophys. Res. Lett.* 29: 10.1029.
- Rehder G, Kirby SH, Durham WB, Stern LA, Peltzer ET, Pinkston J, Brewer PG (2004) Dissolution rates of pure methane hydrate and carbon-dioxide hydrate in undersaturated seawater at 1000-m depth. *Geochim. Cosmochim. Acta* 68: 285-292.
- Schicks, J.; Specht, U.; Vesper, G. (2001) „Novel Nano-Disperse Catalyst for Direct Oxidation of Methane to Synthesis Gas“, Paper No. 348a, Proc. AIChE Annual Meeting 2001, AIChE; New York, USA.
- Schicks, J.; Neumann, D.; Specht, U.; Vesper, G. (2003) „ Nanoengineered Catalysts for High-Temperature Methane Partial Oxidation“, *Catalysis Today* 81, 287-296.
- Schicks, J. M., Naumann, R., Erzinger, J. (2005) Phase transitions in methane + ethane + propane gas hydrates: experimental observation versus modelled data. Paper No. 5033, Proc. ICGH 5, Vol. 5, 1657-1662.
- Schicks, J. M.; Naumann, R.; Erzinger, J.; Hester, K. C.; Koh, C. A.; Sloan, E. D. (2006): Phase Transitions in Mixed Gas Hydrates: Experimental Observations versus Calculated Data, *Journal of Physical Chemistry B*, 110, 23, 11468-11474.
- Schultz H. J. (2004) Zum Gashydratabbau mittels Mammut-Pumpen-Prinzip. *Fraunhofer IRB Verlag*: pp. 32.
- Schultz H. J., Deerberg G., Fahlenkamp H. (2004) Neue Perspektive zum Abbau von Gashydraten. *VGB PowerTech* 10: 130-137.
- Schultz H. J., Fahlenkamp H., Deerberg G. (2004) Simulation des Abbaus ozeanischer Gashydrate. *Chemie Ingenieur Technik* 76: 751-754.
- Seo Y-T, Lee H (2001) Multiple-phase hydrate equilibria of the ternary carbon dioxide, methane, water mixtures. *J. Chem. Phys.* B105: 10084-10090.
- Sloan ED (1998) *Clathrate Hydrates of Natural Gases*. 2nd ed, Marcel Dekker, Inc.: pp. 705.
- Spangenberg, E.; Kulenkampff, J.; Naumann, R.; Erzinger, J. (2005): Pore space hydrate formation in a glass bead sample from methane dissolved in water, *Geophysical Research Letters*, 32, 24, L24301.
- Spangenberg, E. and J. Kulenkampff (2005): Physical Properties of Gashydrate-Bearing Sediments, Proceedings of the Fifth International Conference on Gas Hydrates, Tapir Acad. Press, 587-596.
- Tishchenko P, Hensen C, Wallmann K, Wong CS (2005) Calculation of the stability and solubility of methane hydrate in seawater. *Chem. Geol.* 219: 37-52.
- Wallmann K, Aloisi G, Haeckel M, Obzhairov A, Tishchenko P (2006) Kinetics of organic matter degradation, microbial methane generation, and gas hydrate formation in anoxic marine sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* 70: 3905-3927.