

Beschleunigung der CO₂-Hydratbildung mithilfe verfahrenstechnischer Lösungen

Verkürzung der Induktionszeit durch den Einsatz eines Rührers im turbulenten Bereich

Masterarbeit
zur Erlangung des akademischen Grades

Master of Science

Fachhochschule Vorarlberg
FTM-ETW-BB 2019

Betreut von
Stefan Arzbacher

Vorgelegt von
Thomas Drozdik

Dornbirn, 10.08.2022

Kurzreferat

Aufgrund des anhaltenden Klimawandels wird eine Reduzierung des Ausstoßes von Kohlendioxid (CO_2) immer wichtiger. Dabei könnte die Verwendung und Weiterentwicklung von CO_2 -Gashydraten als „Carbon Capture“-Methode (CC) einen großen Beitrag leisten. Bei der Bildung von Gashydraten wird Gas in den Hohlräumen eines Hydratgitters, welches sich unter hohen Drücken und niedrigen Temperaturen bildet, eingeschlossen. In dieser Arbeit wurden verfahrenstechnische Methoden getestet, um die Dynamik der Gashydratbildung zu verbessern. Dies wird vor allem durch eine Verbesserung von Massen- und Wärmetransport erreicht. Das Hauptproblem für die langen Bildungszeiten ist unter anderem eine sehr geringe Kontaktfläche. Diese kann durch den Einsatz eines Rührers, eines permanenten Gasdurchflusses und durch die Verwendung von *Dry Water* erhöht werden. *Dry Water* besteht aus vielen winzigen Wassertröpfchen, die von hydrophobiertem Siliziumdioxid (SiO_2) umschlossen sind. Dadurch kann die Dauer der Induktions- und Wachstumsphase der Gashydratbildung verkürzt werden.

In dieser Arbeit wird ein Reaktor mit 30 ml Volumen und ein Schrägblattrührer mit einem Durchmesser von 17 mm verwendet. Der Rührer wurde bei einer maximalen Drehzahl von 15 000 rpm ca. alle 10 min für max. 30 s betrieben, bis die Wachstumsphase der Gashydratbildung beginnt. Der Gasdurchfluss hatte einen Volumenstrom von ca. 4 slm. Das verwendete *Dry Water* wurde in einem Haushaltsmischer bei 25 000 rpm aus Kieselsäure und Wasser hergestellt und besitzt einen Wasseranteil von 95 %. Es wurden unterschiedliche Kombinationen getestet. Die kürzeste Induktionszeit wurde mit durchschnittlich 6,9 min durch den Einsatz eines Rührers in Kombination mit einem Gasdurchfluss und Wasser erreicht, bei einem Volumenverhältnis zwischen Gas und Wasser von 8,8 v/v nach 60 min. Die größte Menge an Gashydrat konnte durch den Einsatz von *Dry Water* in Kombination mit einem Gasdurchfluss erreicht werden. Das führte nach 60 min zu einem Volumenverhältnis zwischen Gas und Wasser von 14,9 v/v. Die Induktionszeit betrug dabei 120 min.

Abstract

Due to the ongoing climate change, a reduction of carbon dioxide emissions (CO_2) is becoming increasingly important. The use and further development of CO_2 gas hydrates as a "carbon capture" method (CC) could make a major contribution to this. In the formation of gas hydrates, gas is trapped in the cavities of a hydrate lattice, which are formed under high pressures and low temperatures. In this work, process engineering methods were tested to improve the dynamics of gas hydrate formation. This is mainly achieved by improving mass and heat transfer. The main problem for the long formation times is, among other things, a very small contact area. This can be increased by using a stirrer, permanent gas flow and by using *Dry water*. *Dry water* consists of many tiny water droplets, which are enclosed by hydrophobized silica (SiO_2). This can shorten the duration of the induction and growth phase of gas hydrate formation.

In this work, a reactor with 30 ml volume and an inclined blade stirrer with a diameter of 17 mm is used. The stirrer was operated approximately every 10 min at a maximum speed of 15 000 rpm for max 30 s until the growth phase of gas hydrate formation starts. The gas flow rate was about 4 slm. The *Dry water* used was prepared from silica and water in a household mixer at 25 000 rpm and has a water content of 95 %. Different combinations were tested. The shortest induction time was achieved with an average of 6.9 min by using a stirrer in combination with a gas flow and water, with a volume ratio between gas and water of 8.8 v/v after 60 min. The largest amount of gas hydrate was achieved by using *Dry Water* in combination with a gas flow. A volume ratio between gas and water of 14.9 v/v was achieved after 60 min. The induction time was 120 min.

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis	VI
Tabellenverzeichnis	VII
Symbolverzeichnis	VIII
1. Einleitung	1
2. Stand der Forschung	3
2.1 Entstehung von Gashydraten	3
2.1.1 Aufbau von Gashydraten	4
2.1.2 Phasendiagramm	6
2.1.3 Dynamik	7
2.1.4 Keimbildung	8
2.2 Anwendungen von Gashydraten	9
2.2.1 Transport und Lagerung von Erdgas	9
2.2.2 Abscheidung von CO ₂ („Carbon Capture“)	10
2.2.3 CO ₂ -Hydrate als Kältemittel	10
2.3 Schwierigkeiten bei der Gashydratbildung	11
2.4 Verfahrenstechnische Lösungsansätze	12
2.4.1 Rührer	12
2.4.2 Blasensäule	13
2.4.3 Dry Water	14
2.4.4 Memory Effekt	16
3. Zielsetzung	17
4. Material & Methoden	18
4.1 Materialien	18
4.2 Versuchsaufbau	18
4.2.1 Reaktor	20
4.2.2 Antrieb des Rührers	20
4.2.3 Gasflasche mit Druckminderer	20
4.2.4 Kühlschlange für Gaskühlung	21
4.2.5 Mixer zur Herstellung von <i>Dry Water</i>	21
4.2.6 Sensorik und Daten	21
4.3 Dichtheitsprüfung	22
4.4 Berechnung der Kühlleistung und der erforderlichen Länge der Kühlschlange	22
4.4.1 Berechnung des thermischen Widerstandes	23
4.4.2 Berechnung der Gasauslasstemperatur sowie der erforderlichen Mindestlänge für das Kupferrohr	24

4.5	Berechnung der produzierten Gashydrate über den Druckanstieg	24
4.6	Herstellung von <i>Dry Water</i>	26
4.7	Allgemeine Methode zur Versuchsdurchführung	27
5.	Ergebnisse	28
5.1	Versuche mit Wasser	28
5.1.1	Versuch 1.1 (Wasser, Rührer, Gasdurchfluss)	29
5.1.2	Versuch 1.2 (Wasser, Rührer, Gasdurchfluss)	31
5.1.3	Versuch 1.3 (Wasser, Rührer, Gasdurchfluss)	33
5.1.4	Versuch 1.4 (Wasser, Rührer, Gasdurchfluss)	35
5.1.5	Versuch 1.5 (Wasser, Rührer, Gasdurchfluss)	36
5.1.6	Versuch 1.6 (Wasser, Rührer, Gasdurchfluss)	38
5.1.7	Versuch 2.1 (Wasser, Rührer, ohne Gasdurchfluss)	40
5.1.8	Versuch 2.2 (Wasser, Rührer, ohne Gasdurchfluss)	43
5.1.9	Versuch 3 (Wasser, ohne Rührer, Gasdurchfluss)	45
5.1.10	Versuch 4 (Wasser, ohne Rührer, ohne Gasdurchfluss)	47
5.2	Versuch mit <i>Dry Water</i>	48
5.2.1	Versuch 5 (<i>Dry Water</i> , ohne Rührer, Gasdurchfluss)	49
5.3	Zusammenfassung	51
5.3.1	Induktionszeit der CO ₂ -Hydrate	51
5.3.2	Volumenverhältnis der CO ₂ -Hydrate	53
6.	Diskussion	55
6.1	Vergleich der Induktionszeiten	55
6.2	Vergleich der Volumenverhältnisse (Gas/Wasser)	58
8.	Fazit & Ausblick	61
	Literaturverzeichnis	IX
	Anhang	XII
	Eidesstattliche Erklärung	XV

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1:	Gashydratblock aus etwa 1200 Metern Wassertiefe [6].....	1
Abbildung 2:	Molekularstruktur eines Gashydrates [2]	3
Abbildung 3:	Hydratgitter für Gashydrate aufbauen [17]	5
Abbildung 4:	Phasendiagramm CO ₂ -Hydrate [18].....	7
Abbildung 5:	Die drei Phasen der Gashydratbildung.....	8
Abbildung 6:	Bildung von <i>Dry Water</i> (schematisch)	14
Abbildung 7:	<i>Dry Water</i> mit 5 % SiO ₂ und 95 % Wasser	15
Abbildung 8:	Versuchsaufbau schematisch	18
Abbildung 9:	Versuchsaufbau mit Komponentenbezeichnung	19
Abbildung 10:	<i>Dry Water</i> und Wasser im Vergleich	26
Abbildung 11:	Diagramm von Versuch 1.1 (Wasser, Rührer, Gasdurchfluss)	29
Abbildung 12:	Reaktorbild von Versuch 1.1 (Wasser, Rührer, Gasdurchfluss).....	30
Abbildung 13:	Diagramm von Versuch 1.2 (Wasser, Rührer, Gasdurchfluss)	31
Abbildung 14:	Reaktorbild von Versuch 1.2 (Wasser, Rührer, Gasdurchfluss).....	32
Abbildung 15:	Diagramm von Versuch 1.3 (Wasser, Rührer, Gasdurchfluss)	33
Abbildung 16:	Reaktorbild von Versuch 1.3 (Wasser, Rührer, Gasdurchfluss).....	34
Abbildung 17:	Diagramm von Versuch 1.4 (Wasser, Rührer, Gasdurchfluss)	35
Abbildung 18:	Reaktorbild von Versuch 1.4 (Wasser, Rührer, Gasdurchfluss).....	36
Abbildung 19:	Diagramm von Versuch 1.5 (Wasser, Rührer, Gasdurchfluss)	37
Abbildung 20:	Reaktorbild von Versuch 1.5 (Wasser, Rührer, Gasdurchfluss).....	38
Abbildung 21:	Diagramm von Versuch 1.6 (Wasser, Rührer, Gasdurchfluss)	39
Abbildung 22:	Reaktorbild von Versuch 1.6 (Wasser, Rührer, Gasdurchfluss).....	40
Abbildung 23:	Diagramm von Versuch 2.1 (Wasser, Rührer, ohne Gasdurchfluss)	41
Abbildung 24:	Reaktorbild von Versuch 2.1 (Wasser, Rührer, ohne Gasdurchfluss) ...	42
Abbildung 25:	Diagramm von Versuch 2.2 (Wasser, Rührer, ohne Gasdurchfluss)	43
Abbildung 26:	Reaktorbild von Versuch 2.2 (Wasser, Rührer, ohne Gasdurchfluss) ...	44
Abbildung 27:	Diagramm von Versuch 3 (Wasser, ohne Rührer, Gasdurchfluss)	46
Abbildung 28:	Reaktorbild von Versuch 3 (Wasser, Rührer, Gasdurchfluss).....	47
Abbildung 29:	Diagramm von Versuch 4 (Wasser, ohne Rührer, ohne Gasdurchfluss).....	48
Abbildung 30:	Diagramm von Versuch 5 (<i>Dry Water</i> , ohne Rührer, Gasdurchfluss) ...	49
Abbildung 31:	Reaktorbild von Versuch 5 (<i>Dry Water</i> , ohne Rührer, Gasdurchfluss)..	50
Abbildung 32:	Induktionszeiten der Versuche	52
Abbildung 33:	Volumenverhältnisse und CO ₂ -Mengen der Versuche	53
Abbildung 34:	Induktionszeiten und Volumenverhältnisse der Literatur (Verwendung von Wasser):.....	56
Abbildung 35:	Induktionszeiten und Volumenverhältnisse der Literatur (Verwendung von <i>Dry Water</i>).....	60

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1:	Hydrat-Hohlraumtypen für Gashydratbildung [2]	4
Tabelle 2:	Kristalltypen für die Gashydratbildung [2]	6
Tabelle 3:	Komponenten des Versuchsaufbaus	19
Tabelle 4:	Verwendete Druck- und Temperatursensoren	21
Tabelle 5:	Versuche mit Wasser	28
Tabelle 6:	Zusammenfassung der Versuchswerte	51
Tabelle 7:	Versuche mit CO ₂ -Hydraten in der Literatur: Induktionszeit und Rahmenbedingungen	55
Tabelle 8:	Versuche mit CO ₂ -Hydraten in der Literatur: Stoffmenge von CO ₂ und mittleres Volumenverhältnis (Gas/Wasser)	58

Symbolverzeichnis

Symbol	Bedeutung	Einheit
\dot{V}	Volumenstrom des Gases	m ³ /s
\dot{m}	Massenstrom des Gases	kg/s
v	Geschwindigkeit des Gases	m/s
r	Radius des Kupferrohrs	m
A	Querschnitt des Kupferrohrs	m ²
λ	Wärmeleitfähigkeit	W/(m K)
α	Wärmeübergangskoeffizient	W/(m ² K)
Nu	Nußelt-Zahl für innen durchströmte Rohre	
d	Durchmesser des Kupferrohrs	m
s	Wandstärke des Kupferrohrs	m
L	Länge des Kupferrohrs	m
R_{leit}, R_{konv}	thermischer Widerstand des Kupferrohrs	K/W
U	Umfang des Kupferrohrs	m
c_p	spezifische Wärmekapazität	J/kg K
T	Temperatur	K
p	Systemdruck	Pa
V	Volumen des Systems	m ³
n	Stoffmenge an CO ₂ des Systems	mol
R	Ideale Gaskonstante	8,314 J/mol K

1. Einleitung

Aufgrund des anhaltenden Klimawandels wird eine Reduzierung des Ausstoßes von Kohlendioxid (CO_2) sowohl in der Industrie als auch im Privatbereich, auch aufgrund steigender CO_2 -Kosten in Europa [1], immer wichtiger. Zugleich ist die Entwicklung neuer Energieträger essentiell. Diese sollten Eigenschaften wie Speicher- bzw. Lagerfähigkeit und günstige Transportfähigkeit vereinen. Für beide Bereiche könnte die Verwendung und Weiterentwicklung von Gashydraten – speziell CO_2 - und Methanhydrate – einen großen Beitrag leisten.

Gashydrate sind Gaseinschlüsse in einem Kristallgitter aus Wasser (Hydratgitter) [2, 3]. Dabei fungiert das Hydratgitter als Wirts- und das eingelagerte Gas als Gastmolekül. Gashydrate werden auch Clathrathydrate, Clathrate oder Hydrate genannt. Sie werden unter hohen Drücken und niedrigen Temperaturen gebildet. Das Erscheinungsbild von Gashydraten gleicht dem von Eis (siehe Abbildung 1) und auch deren Eigenschaften sind ähnlich. Jedoch können Gashydrate auch mehrere Grad Celsius über dem Gefrierpunkt von Wasser gebildet werden. In 1 m^3 Gashydrat können bis zu 170 m^3 Gas gespeichert werden [2–4]. Dies ist jedoch abhängig davon, welches Gas verwendet wird und wie dieses hergestellt wird. Die meisten Gase, wie z. B. Alkane (Methan, Ethan, Propan, ...), CO_2 , und Edelgase, können im Hydratgitter eingelagert werden [3]. Dabei spielt vor allem die Größe des Gasmoleküls eine Rolle. In der Natur kommen Gashydrate hauptsächlich in Form von Methanhydraten am Meeresboden vor (siehe Abbildung 1) [3, 5].



Abbildung 1: Gashydratblock aus etwa 1200 Metern Wassertiefe vor Oregon, USA.; Wusel007 2002 [6]: Wusel 007, Wikipedia, Creative Commons Lizenz.

Die Herstellung von Gashydraten wurde in den letzten Jahrzehnten immer häufiger durchgeführt, was ebenfalls durch einen Anstieg von Publikationen in diesem Bereich verdeutlicht wird [2]. Dabei konnte sich die eingelagerte Gasmenge in vielen Arbeiten an die theoretisch mögliche Menge von 170 m^3 annähern [7–10]. Jedoch kommt es bei der Bildungsdynamik zu großen Unterschieden. Die Dauer der Gashydratbildung wird durch die Dauer der Induktions- und Wachstumsphase bestimmt [11]. Wie der Name schon

sagt, entstehen in der Induktionsphase noch keine sichtbaren Gashydrate. Hier kommt es zum Lösen des Gases im Wasser, was zu einer Keimbildung führt. In der Wachstumsphase kommt es zu einem starken Anstieg des Gasverbrauchs und zu einer sichtbaren Bildung der Gashydrate. Die letzten 10 % der Gashydrate entstehen in der Gleichgewichtsphase und das benötigt sehr viel Zeit.

Für die Verkürzung der Produktionszeit von Gashydraten in einem Reaktor gibt es grundsätzlich zwei Möglichkeiten. Entweder können Faktoren wie der Druck erhöht oder auch die Temperatur verringert werden. Das würde die Keimbildung der Gashydrate und deren Wachstum thermodynamisch begünstigen. Jedoch stößt man dabei schnell an verfahrenstechnische Grenzen. Außerdem erhöhen sich dadurch die Produktionskosten. Die andere Möglichkeit ist die Konzentration auf primär verfahrenstechnische Verbesserungen, die vor allem die Induktionsphase stark verkürzen könnten. Dafür wäre die Verwendung von Additiven [7, 10, 12, 13], *Dry Water* [7, 8], das die Oberfläche an der Phasengrenze um ein Vielfaches vergrößert oder das Verwenden eines dynamischen Systems durch einen permanenten Gasdurchfluss oder ein Rührwerk [10, 11, 13–15] möglich.

Dry Water kann die Oberfläche an der Phasengrenze um ein Vielfaches vergrößern. Dabei umschließt hydrophobiertes Siliziumdioxid, welches in Form von Kieselsäure hinzugegeben wird, das Wasser mit einer dünnen Schicht. Durch Verwendung eines Mixers und hohen Drehzahlen können winzige Wassertropfen generiert und somit *Dry Water* hochdispers hergestellt werden.

Bei der Verwendung eines Rührers für die Gashydratbildung befanden sich die Drehzahlen in den Arbeiten der Fachliteratur stets in einem niedrigen Bereich [10, 13–15]. Die Rührer dienen in erster Linie der homogenen Durchmischung im Reaktor.

In dieser Arbeit werden neue verfahrenstechnische Methoden in der Gashydratbildung untersucht, um die Bildungsdynamik, in erster Linie durch eine Verkürzung der Induktionszeit, zu verbessern. Dabei soll getestet werden, ob es durch den Einsatz eines Rührers mit sehr hohen Drehzahlen ($> 10\,000$) zu verfahrenstechnischen Verbesserungen in der Bildungsdynamik der Gashydrate kommt. Ebenfalls wird die Auswirkung einer Bläsensäule, von *Dry Water* sowie Kombinationen dieser drei Methoden getestet. Dabei sollen die Induktionszeit und die Menge der gebildeten Gashydrate als Maß für die Effektivität der Methoden dienen.

2. Stand der Forschung

Die nachfolgenden Kapitel beziehen sich fast ausschließlich auf die Forschung im Bereich der Gashydratbildung. Dabei ist das Hauptaugenmerk auf die Einlagerung von CO_2 in Hydraten als Carbon-Capture-Methode gerichtet. Zusätzlich werden verfahrenstechnische Methoden betrachtet, die zu einer Beschleunigung der Wachstumsdynamik der Gashydratbildung beitragen.

2.1 Entstehung von Gashydraten

Gashydrate bilden sich, wenn Gas und Wasser bei hohen Drücken und niedrigen Temperaturen zusammenkommen. Sie sind Clathrathydrate bei denen grundsätzlich mindestens zwei verschiedene Moleküle vorhanden sein müssen [3]. Zum einen wird Wasser verwendet, welches ein Hydratgitter bildet und als „Wirtsmolekül“ fungiert. Zum anderen wird ein „Gastmolekül“ benötigt, das bei Gashydraten aus einem Gasmolekül besteht. Da für die Bildung von Gashydraten Gasmoleküle in einem Hydratgitter eingeschlossen werden, muss die Molekülgröße des Gases mit der Größe der Hohlräume übereinstimmen [3]. Zugleich sind physikalische Wechselwirkungen notwendig, die die Gase im Hydrat binden. Dies wird vor allem durch Van-Der-Waals-Kräfte erreicht [2, 16]. Abbildung 2 zeigt die Molekularstruktur eines Gashydrates.

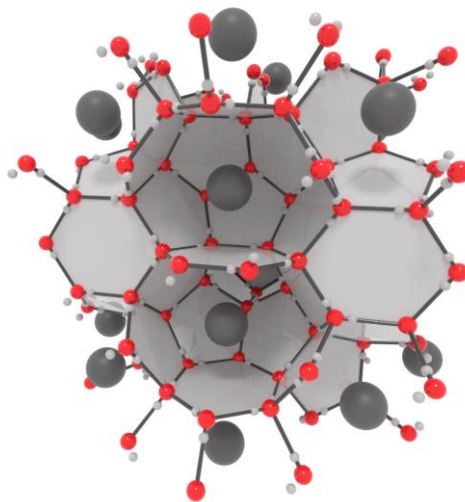


Abbildung 2: Molekularstruktur eines Gashydrates; Sauerstoffmoleküle des Wassers in rot, Wasserstoffmoleküle des Wassers in hellgrau, Gasmoleküle in dunkelgrau; *Arzbacher 2020* [2]; Stefan Arzbacher, Universität Innsbruck, mit Erlaubnis des Autors.

2.1.1 Aufbau von Gashydraten

Es gibt unterschiedliche Strukturen für die Hohlräume des Hydratgitters. Sie unterscheiden sich durch ihre Anzahl an Molekülen und somit auch in ihrer Größe und Form [3]. Falls der Moleküldurchmesser des Gases zu groß für den Hohlraum des Hydratgitters ist, passt das Gas nicht hinein. Ist der Moleküldurchmesser des Gases zu klein, kann das Gas nicht dauerhaft im Hydratgitter eingeschlossen werden. Daher ist nicht jedes Hydratgitter für alle Gase zugänglich. Da es sich hier um mikroskopische Größen handelt, werden diese in Ångström (Å; 10^{-10} m) angegeben. Hydratgitter werden hauptsächlich durch Wasserstoffbrückenbindung gebildet. Die Gase werden, abgesehen von der Übereinstimmung der Größe, hauptsächlich durch Van-der-Waals-Kräfte gebunden. Die Polarität der Gase sollte dabei so gering wie möglich sein, da diese sonst mit dem Hydratgitter konkurrieren [10]. In Tabelle 1 sind die möglichen Hydrat-Hohlräume mit ihren Größen und den dazu passenden Gasen aufgelistet. Bei der Bezeichnung der Hydrat-Hohlräume mit der Form eines Polyeders steht die Basiszahl für die Form und die Hochzahl für die Anzahl der Flächen. Das Polyeder $5^{12} 6^2$ besitzt beispielsweise zwölf fünfeckige und zwei sechseckige Flächen. Wie in Abbildung 2 zu sehen ist, bilden die Sauerstoffatome des Wassers die Eckpunkte der Flächen.

Tabelle 1: Hydrat-Hohlraumtypen für Gashydratbildung mit den wichtigsten Einschlussgasen. Die Durchmesser des Hohlraums und der Gase sind in Ångström (Å; 10^{-10} m) angegeben. [2]

Hydrat-Hohlraum	Durchmesser des Hohlraums (Å)	Gas	Durchmesser des Gases (Å)
5^{12}	5,1	Argon (Ar)	3,8
		Krypton (Kr)	4,0
		Stickstoff (N_2)	4,1
		Sauerstoff (O_2)	4,2
		Methan (CH_4)	4,36
		Xenon (Xe)	4,58
		Schwefelwasserstoff (H_2S)	4,58
		Kohlendioxid (CO_2)	5,12
$5^{12} 6^2$	5,86	Methan (CH_4)	4,36
		Xenon (Xe)	4,58
		Schwefelwasserstoff (H_2S)	4,58
		Kohlendioxid (CO_2)	5,12
		Ethan (C_2H_6)	5,5
$5^{12} 6^4$	6,66	Argon (Ar)	3,8
		Krypton (Kr)	4,0
		Stickstoff (N_2)	4,1
		Sauerstoff (O_2)	4,2
		Propan (C_3H_8)	6,28
$4^3 5^6 6^3$	5,28	Methan (CH_4)	4,36
		Xenon (Xe)	4,58
		Schwefelwasserstoff (H_2S)	4,58

Die unterschiedlichen Polyeder ergeben je nach Anordnung eine andere Kristallstruktur. Es werden grob drei verschiedene Kristallstrukturen für Gashydrate unterschieden (sI, sII, sH), welche sich aus zwei bis drei unterschiedlichen Polyedern zusammensetzen [3] (siehe Abbildung 3). In Tabelle 2 sind die möglichen Kristallstrukturen mit den möglichen Hydrat-Hohlräumen und den dazu passenden Gasen aufgelistet. Die Kristallstrukturen sI und sII besitzen eine kubische, sH eine hexagonale Form. Diese Polyeder kommen jedoch nicht einzeln vor, sondern stapeln sich zu einer sogenannten Einheitszelle. Sie ist die Basis des Hydratgitters. Bei der Kristallstruktur sI besteht die Einheitszelle aus 46 Wassermolekülen, welche sich auf zwei Polyeder des Typs 5^{12} und sechs Polyeder des Typs $5^{12}6^2$ aufteilen. Die Einheitszelle der Kristallstruktur sII besitzt 136 und die des Typs sH 34 Wassermoleküle [3]. Große Gastmoleküle können das Hydratgitter ausdehnen, was wiederum das Kristallgitter ausdehnt. Dies führt zu Veränderungen in der Thermodynamik und den Bedingungen der Gashydratbildung.

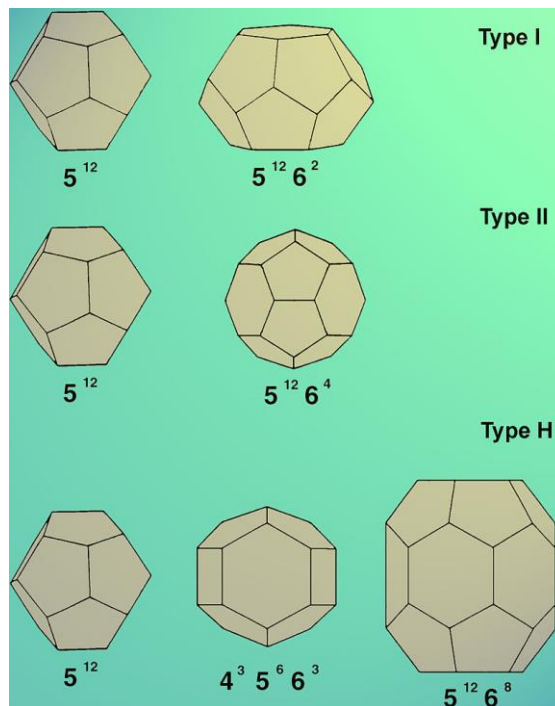


Abbildung 3: Hydratgitter, die die jeweiligen Kristallstrukturen für Gashydrate aufbauen; Type I = sI, Type II = sII; Type H = sH; Genov, G. 2006 [17]: Georgi Genov, Wikipedia, Creative Commons Lizenz.

Methanhydrate sind die am häufigsten vorkommenden Gashydrate in der Natur [3, 5]. Sie kommen vor allem am Meeresboden und in Permafrostböden vor.

In der Kristallstruktur sI werden hauptsächlich kleine Gase wie niederkettige Kohlenwasserstoffe und CO_2 eingeschlossen. Theoretisch kann je Hohlraum genau ein Gasmolekül eingeschlossen werden. Dies entspricht einem maximalen Molverhältnis von Wasser- zu Gasmolekül von 5,67 (z. B. bei Methanhydraten). Unter Standardbedingungen (0°C , 1 bar) können dadurch in einem m^3 Gashydrat theoretisch 170 m^3 Gas aufgenommen werden [2, 3]. Der Volumenanteil von Wasser ist dabei nur $0,8\text{ m}^3$.

Tabelle 2: Kristalltypen für die Gashydratbildung mit den dazugehörigen Hydrathohlräumen und den wichtigsten Einschlussgasen. Bei den Dichten von Wasser und Gas handelt es sich um den maximal erreichbaren Wert. [2]

Kristallstruktur	Hydrathohlraum	Dichte von Wasser im Hydrat (g/m ³)	Gas	Dichte des Gases im Hydrat (g/m ³)
sl	5 ¹² 5 ¹² 6 ²	0,8	Methan (CH ₄)	0,92
			Ethan (C ₂ H ₆)	0,96
			Kohlendioxid (CO ₂)	1,13
			Xenon (Xe)	1,81
sII	5 ¹² 5 ¹² 6 ⁴	0,79	Propan (C ₃ H ₈)	0,9
			Tetrahydrofuran ((CH ₂) ₄ O)	0,97
			Argon (Ar)	1,09
sH	5 ¹² 4 ³ 5 ⁶ 6 ³ 5 ¹² 6 ⁴	0,78	Methan (CH ₄)	1,01
			Hepten (C ₇ H ₁₄)	1,01

Da die Kristallstrukturen unterschiedliche Arten von Hydratgittern besitzen, haben auch die Hohlräume unterschiedliche Größen. Größere Gasmoleküle (> 5 Å) können dabei zwar die größeren Hohlräume besetzen, sind jedoch nicht fähig, die kleineren aufzufüllen. Dadurch kann sich die maximal erreichbare Gasmenge je Gashydrat stark reduzieren [3, 10]. Für CO₂ (5,12 Å) ergibt sich für den sl-Typ ein Molverhältnis von Wasser zu Gas von 7,67.

2.1.2 Phasendiagramm

Für die Bildung von Gashydraten sind hohe Drücke und niedrige Temperaturen erforderlich. Abbildung 4 zeigt ein Phasendiagramm für CO₂-Hydrate [18]. Eine Gashydratbildung ist nur im dunkelgrauen Bereich (V – I – H; Hydratbereich) und im Bereich darüber möglich, da es aus thermodynamischen Gründen nur hier zu einer Keimbildung (siehe Kapitel 2.1.4) kommen kann [10]. Aus verfahrenstechnischen Gründen ist eine Gashydratbildung nur über 0 °C sinnvoll, da unter dieser Temperatur die Gefahr von Eisbildung besteht, welche die Gashydratbildung erschwert. Beispielsweise ist bei einer Temperatur von 10 °C und einem Druck von 10 bar keine Gashydratbildung möglich. Bei der Bildung von Gashydraten kommt es zu einer Hydrationsreaktion [2, 3]. Bei dieser exothermen Reaktion wird bei der Kristallbildung, genauer gesagt durch die Wasserstoffbrückenbindungen und die Besetzung der Hydrat-Hohlräume durch die Gastmoleküle, Bildungswärme frei. Im Hydratbereich sind Gashydrate zwar stabil, im Übergangsbereich, welcher in Abbildung 4 durch die rote Sättigungslinie markiert ist, ist deren Bildung jedoch erschwert. Eine Erhöhung des Drucks bzw. eine Verringerung der Temperatur kann zu einer Verschiebung im Hydratbereich führen, welcher für die Bildung von Gashydraten nötig ist.

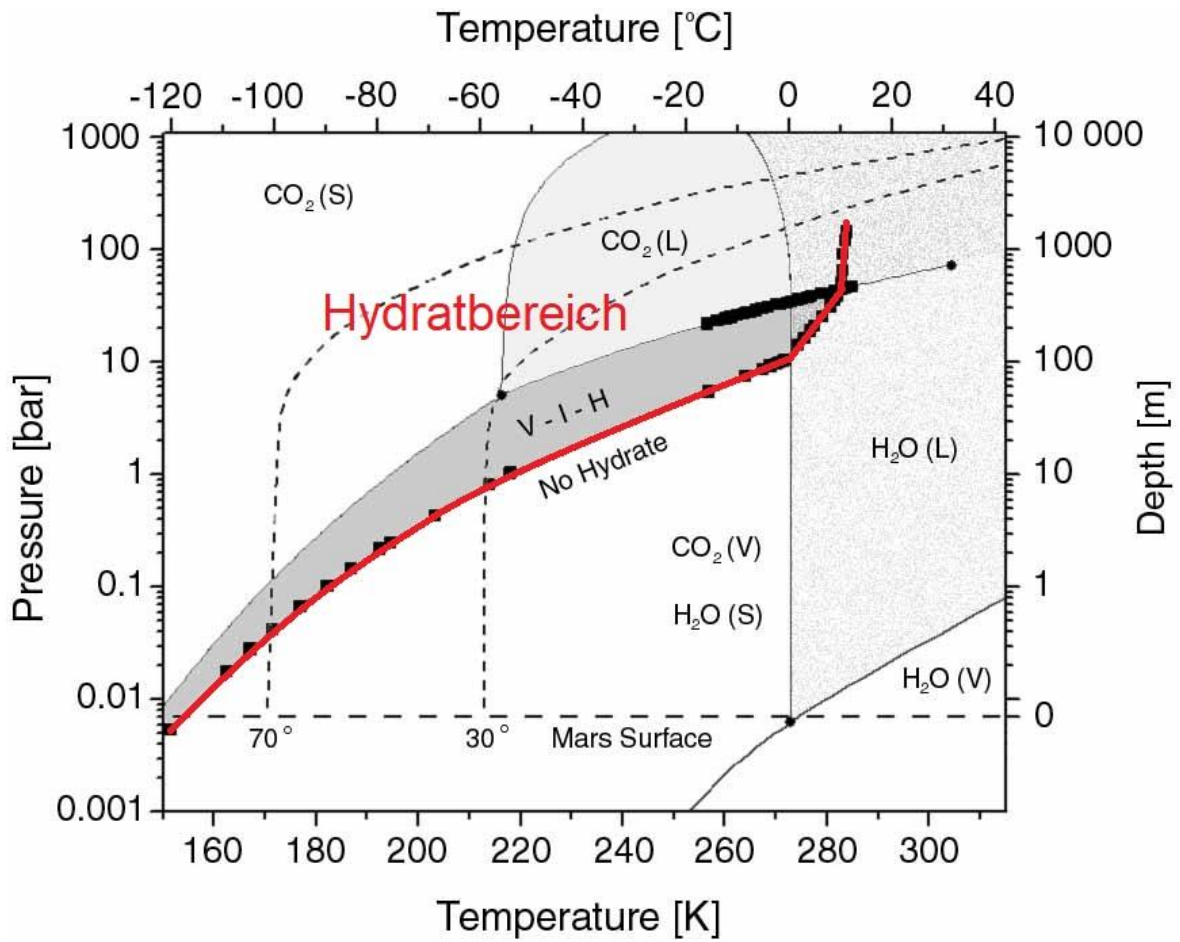


Abbildung 4: Phasendiagramm für CO₂-Hydrate: Die rote Linie markiert die Sättigungslinie, oberhalb dieser ist ein Vorkommen von CO₂-Hydraten möglich, die schwarzen Datenpunkte sind Messwerte [3]; entnommen aus Genov 2005 [18]: Georgi Genov, Wikipedia, Public Domain.

2.1.3 Dynamik

Aus Sicht der Dynamik kann die Bildung von Gashydraten in drei Phasen eingeteilt werden [11]: die Induktionsphase, die Wachstumsphase und die Gleichgewichtsphase (siehe Abbildung 5).

In der Induktionsphase kommt es zuerst zu einer Sättigung des Gases im Wasser, was zu einer Keimbildung (siehe Kapitel 2.1.4) führt [11]. Diese Keimbildung ist die Initialzündung für den Start der Gashydratbildung. Dabei ist wichtig, dass eine übersättigte Lösung vorliegt. In den meisten Versuchen, die in einem Reaktor stattfinden, wird die Menge an eingelagertem Gas im Hydratgitter über den Gasverbrauch im Reaktor ermittelt. Dieser ist in dieser Phase noch niedrig [11].

In der Wachstumsphase kommt es zu einer schnellen Bildung der Gashydrate [11]. Der Gasverbrauch ist in dieser Phase konstant am höchsten. Meist ist zu Beginn der Wachstumsphase eine Absenkung des Drucks bzw. ein Ansteigen der Temperatur zu erkennen.

In der Gleichgewichtsphase findet nur noch zu Beginn Gashydratwachstum statt, welches immer mehr abnimmt [11]. Da immer mehr Wasser Hydratgitter bildet, kann immer weniger Gas im Wasser gelöst werden. Dies lässt sich auch durch ein Abflachen des Gasverbrauchs erkennen (Abbildung 5).

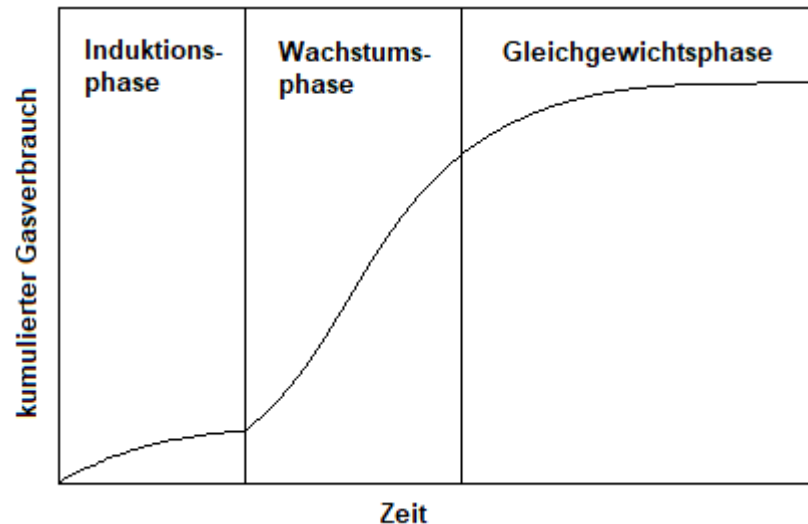


Abbildung 5: Die drei Phasen der Gashydratbildung aus Sicht der Dynamik

2.1.4 Keimbildung

Die Keimbildung findet in der Induktionsphase statt und beeinflusst deren Dauer maßgeblich. Bei der Keimbildung von Gashydraten sammeln sich Wasser- und Gasmoleküle, woraus sich Cluster bilden [19]. Diese können wachsen und größer werden (Agglomeration) oder wieder zerfallen. Ab einer bestimmten Größe, welche auch kritische Größe genannt wird, bilden sie einen Keim. Der Keim ist im Normalfall zwischen 100 und 300 Å groß [20] und induziert eine Gashydratbildung. Dieser Prozess verhält sich wie eine Kristallisation [19]. Um Gashydrate überhaupt bilden zu können, ist eine Kristallstruktur des Hydrats erforderlich, welche aus Hydratkeimen wächst. Somit sind die Keime für die Gashydratbildung essentiell. Neben einer übersättigten Lösung bestimmt die Bildung der Keime die Induktionszeit. Grundsätzlich wird bei Keimbildung zwischen Primär- und Sekundärkeimen unterschieden [21]. Bei Sekundärkeimen sind bereits arteigene Kristalle vorhanden. Dies bewirkt, dass ein wesentlich geringerer Sättigungsgrad der Lösung nötig ist. Bei der Primärkeimbildung werden die Keime spontan gebildet. Sie kann in Homogen- und Heterogenkeimbildung eingeteilt werden. Bei Homogenkeimbildung sind zu Beginn keine arteigenen Kristalle oder andere Partikel vorhanden, welche eine Auswirkung auf die Keimbildung haben. Die Lösung benötigt einen sehr hohen Sättigungsgrad, um Kristalle aufzubauen. Um den Sättigungsgrad zu reduzieren, können artfremde Partikel helfen, an denen sich die Keime aufbauen. Das wird als Heterogenkeimbildung bezeichnet.

2.2 Anwendungen von Gashydraten

Die potentiellen Anwendungen für Gashydrate sind sehr vielseitig. Es können sehr viele unterschiedliche Gase im Hydrat eingeschlossen werden. Dies kann von den häufigsten Einschlussgasen Methan, Ethan, Propan und CO₂ bis hin zu selteneren Anwendungen wie Edalgase gehen (Tabelle 1, 2) [2, 3]. Eine Größe zur Bestimmung der Menge an eingeschlossenem Gas ist die Beladung (volumetrischer Speicher). Sie setzt sich aus dem Volumenverhältnis von eingeschlossenem Gas zu Gashydrat zusammen und ihr wird das einheitslose Kürzel v/v angehängt. Auch wenn die maximalen Beladungen je nach Gasverwendung unterschiedlich sind, kommt es immer zu einer signifikanten Reduktion des Gasvolumens [3]. Beispielsweise konnten in der Arbeit von Carter et al. [7] bei der Verwendung von Methan als Gastmolekül 15 % mehr Gashydrate als bei der Verwendung von CO₂ gebildet werden.

2.2.1 Transport und Lagerung von Erdgas

Bisher musste man für den Transport und die Lagerung von großteils aus Methan bestehendem Erdgas, dieses entweder auf extrem niedrige Temperaturen von unter -160 °C abkühlen (LNG = liquid natural gas) oder unter extrem hohen Drücken von über 200 bar halten (CNG = compressed natural gas) [22]. Mit LNG können 643 m³ und mit CNG 200 m³ Erdgas pro m³ LNG/CNG gespeichert werden. Gashydrate können das Gas mit einer Rate von 170 m³ Gas pro m³ Gashydrat zwar weniger kompakt speichern, dabei braucht es jedoch wesentlich geringere Drücke als bei CNG und wesentlich höhere Temperaturen als bei LNG.

Im Zuge der Energiegewinnung aus Erdgas könnten Gashydrate für den Transport verwendet werden. Dazu wären folgende Schritte notwendig:

- Gewinnung des Erdgases auf dem Gasfeld
- Herstellung von Gashydraten aus Erdgas in einer Gashydratanlage
- Transport der Gashydrate über den Seeweg mittels Frachtschiff
- Lagerung und Wiedervergasung zu Erdgas in Wiedervergasungsanlagen
- Verstromung des Erdgases in einem Gaskraftwerk

Der Vorteil durch den Einsatz von Gashydraten ist, dass keine extrem hohen oder niedrigen Temperaturen benötigt werden. Für den Transport von Erdgas in Form von Gashydraten in drucklosen Tanks sind Temperaturen von -30 °C ausreichend, um diese stabil zu halten. Die Energiekosten, die während des Transports für die Kühlung anfallen, wären wesentlich geringer als bei der Verwendung von LNG [23]. Allerdings benötigt der Transport des Gases etwa viermal so viel Platz.

2.2.2 Abscheidung von CO₂ („Carbon Capture“)

Die Abscheidung von CO₂ oder auch „Carbon Capture“ (CC) ist aufgrund von Umwelt- und Klimaschäden sowie steigender CO₂-Kosten [1] bereits jetzt unumgänglich. CC ist eine effektive Methode, um dem Anstieg von CO₂ in der Atmosphäre entgegenzuwirken. CO₂ muss dabei direkt nach der Entstehung abgeschieden werden, da eine relevante und wirtschaftliche Abscheidung aus der Atmosphäre aufgrund der geringen Konzentration von 0,04 % nicht möglich ist. Die wichtigsten CC-Technologien sind [24]:

- Absorptionstechnologie
- Adsorptionstechnologie
- Membrantechnologie

Diese Technologien benötigen jedoch mehrere Schritte und sind meist wirtschaftlich nicht effektiv [24]. Das liegt vor allem daran, dass CO₂ in den meisten Fällen über Rauchgas in die Atmosphäre gelangt, welches nur zu 15 % aus CO₂ besteht (5 % Sauerstoff, 80 % Stickstoff) [24]. Es gibt jedoch die Möglichkeit, CO₂ vor der Verbrennung aus Synthesegas, welches aus dem teilweise verbrannten Brennstoff entsteht, zu entfernen. Dieser Prozess ist jedoch nur in einem Kombikraftwerk mit integrierter Vergasung möglich, in dem dieses Synthesegas hergestellt werden kann [25]. In diesem Prozess wird zuerst Kohle zu einem Synthesegas mit Kohlenmonoxid (CO) und H₂ erzeugt. Das Gasgemisch könnte direkt zur Verbrennung verwendet werden. Für eine bessere Einlagerung des Kohlenstoffs kann das Synthesegas in einem Shift-Reaktor mit Wasserdampf umgesetzt werden (Wassergas-Shift-Reaktion). Dadurch entsteht ein H₂/CO₂-Verhältnis von 60/40. Während Wasserstoff in einem kohlenstofffreien Verbrennungsprozess verwendet wird, kann währenddessen das CO₂ durch ein spezielles Trennverfahren mithilfe von CO₂-Hydraten abgetrennt werden [26]. Dazu werden aus Wasser und dem Gasgemisch Gashydrate gebildet, welche z. B. in Form eines Gashydratslurrys vorliegen. Nachdem H₂ vom Gashydratslurry getrennt wird kann dieses durch Druckabsenkung wieder in Wasser und CO₂ zersetzt werden. Das CO₂ kann zum Schluss komprimiert und weiterverarbeitet werden.

2.2.3 CO₂-Hydrate als Kältemittel

CO₂-Hydrate eignen sich aufgrund ihrer hohen Schmelzenthalpie in Form von Slurrys (374 kJ/kg) auch als Kältemittel [27]. Der Aufbau für diese Anwendung ähnelt dem einer klassischen Kältemaschine. Die Anlage besteht aus einem Verdichter, zwei Wärmetauschern, einem Expansionsventil, welches als Slurry-Pumpe fungiert, sowie zwei Pumpen, die für den Transport des Wassers verantwortlich sind. Im Verdichter werden Wasser und Gas verdichtet und vermischt. Das Wasser-Gas-Gemisch wird dann in einem Hydratbildungsreaktor zu Gashydraten in Form eines Slurry gebildet. Da durch die Wärmeentwicklung der Gashydratbildung die Temperatur im Reaktor höher ist als im umliegenden System, kann diese durch einen Wärmetauscher gezielt abgegeben werden. Das CO₂-Hydrat-Slurry wird in einem Wasserabscheider entwässert und über das Expansionsventil in einen Hydratdissoziationsreaktor befördert. In diesem Reaktor zerfällt das CO₂-Hydrat wieder in Wasser und Gas, wodurch Wärme vom umgebenden System entzogen wird und

dieses somit gekühlt werden kann. Nach dem Zerfall wird das Wasser vom Gas getrennt und erst wieder zum Gashydratbildungsreaktor hinzugegeben. Das abgetrennte Wasser wird durch die zwei Pumpen so zirkuliert, dass die Fluidität des Slurrys verbessert wird. Die Fließgeschwindigkeit des Slurrys wird wie die Druckdifferenz zwischen den Reaktoren über das Expansionsventil gesteuert. Das Medium (Gas-Wasser-Gemisch bzw. Gashydratslurry) durchläuft eine Kompression, eine Gashydratbildung, eine Entspannung, und einen Gashydratzerfall in einem zyklischen Prozess. Bei der Gashydratbildung kann durch Wärmefreisetzung ein System erhitzt werden. Gleichzeitig kann beim Zerfall der Gashydrate durch Wärmeaufnahme ein System gekühlt werden. In Ogawa et al. findet dieser Prozess bei der Gashydratbildung bei einer durchschnittlichen Temperatur von 25,5 °C und einem Arbeitsdruck von 16,7 bar statt [27]. Beim Zerfall befinden sich die durchschnittliche Temperatur bei 7,5 °C und der Arbeitsdruck bei 0,3 bar. Beim Kälteprozess konnte ein Coefficient of Performance (COP) von über 8 erreicht werden. Dieser steigt mit der Konzentration des Gashydratslurrys im Reaktor. Im Vergleich kann bei Erdwärmepumpen ein COP von 4,8 und Wasserwärmepumpen ein COP von 5,8 erreicht werden [28].

2.3 Schwierigkeiten bei der Gashydratbildung

Grundsätzlich gibt es drei Bereiche die für das Gashydratwachstum verantwortlich sind [3]: die Reaktionskinetik des Kristallwachstums, der Massentransport des Gases zum Kristall und der Wärmetransport vom Kristall weg. Massen- und Wärmetransport können durch den Einsatz verfahrenstechnischer Methoden beeinflusst werden. Ein zentraler Punkt ist, dass die Kontaktfläche zwischen Wasser und Gas durch die gebildeten Gashydrate kaum mehr vorhanden ist [3]. Durch diese „Verschließung“ wird die weitere Bildung von Gashydraten erschwert, da die Gasmoleküle das Hydratgitter praktisch nicht mehr erreichen.

Die qualitative Herstellung von Gashydraten ist im Labormaßstab bereits in unzähligen Arbeiten publiziert worden. In einigen dieser Arbeiten wird die Beladung als Maß für das eingelagerte Gas verwendet. Da das Volumen des Gashydrats meist nicht genau bekannt ist, kann sinnverwandt auch das Volumenverhältnis von Gas zu Wasser verwendet werden. Da in 1 m³ Gashydrat ca. 0,8 m³ Wasser enthalten sind [3, 4], können die Volumenverhältnisse von Gas zu Wasser aus der Literatur gut verglichen werden. Meistens können hohe Beladungen erreicht werden, jedoch dauert es lange, um diese Werte zu erreichen. In diesen Fällen werden meist Batch-Versuche in einem Druckbehälter durchgeführt [3, 11]. Wie in Kapitel 2.1.3 angeführt, entstehen während der Gashydratbildung in der Gleichgewichtsphase kaum neue Gashydrate [11]. Diese Phase ist daher für den weiteren Verlauf der Arbeit uninteressant. Die Bildungszeit ist primär von der Wachstums- und der Induktionsphase abhängig. Die Wachstumsphase ist stark an die Induktionsphase gekoppelt. Bei Erhöhung des Drucks bzw. Verringerung der Temperatur wird sowohl die Induktions- als auch die Wachstumszeit verkürzt. Parameter wie die Temperatur können jedoch nur bedingt verringert werden, da unterhalb von 0 °C durch Eisbildung das Bilden von

Gashydraten erschwert wird. Auswirkungen von der Induktions- auf die Wachstumsphase gibt es auch bei anderen verfahrenstechnischen Methoden zur Gashydratbildung. Diese werden in den nachfolgenden Kapiteln genauer beschrieben. Die Induktionszeit hängt von der Dauer bis zur Gassättigung und der Zeit bis zur Keimbildung bzw. dem Erreichen einer kritischen Größe des Keims ab [11]. Wenn die Dynamik nicht gezielt verbessert wird, kann die Dauer der Induktionsphase mehrere Stunden oder auch Tage benötigen [10]. Ein Ansatz ist es, verfahrenstechnische Methoden zu entwickeln, welche die Keimbildung erleichtern und somit die Induktionszeit erheblich verkürzen.

2.4 Verfahrenstechnische Lösungsansätze

Um Gashydrate für die Industrie und den Markt attraktiver zu machen, muss die Produktivität drastisch erhöht werden. Dies kann durch eine höhere Wachstumsrate und eine kürzere Zeit in der Herstellung erreicht werden. Dabei sollten die Kosten der möglichen Methoden und Verbesserungen nicht den daraus erhaltenen Nutzen übersteigen. Bildung und Wachstum von Gashydraten ist stark von der Auslegung des Reaktors (Größe, Geometrie, Durchmischungsart) abhängig [11]. Die Kontaktfläche von Gas und Wasser ist neben der Reaktorauslegung maßgeblich für das Wachstum. Diese Faktoren haben Auswirkungen auf Massen- und Wärmetransport sowie die Reaktionskinetik in der Gashydratbildung. Die klassische und einfachste Variante zur Herstellung von Gashydraten ist ein Reaktor bzw. ein Druckbehälter, der in einem Batchversuch mit Wasser und Gas befüllt wird [3, 11]. Der benötigte Druck kann durch das Befüllen des Gases über eine Gasflasche erreicht werden, die benötigte Temperatur über einen Kühlmantel. In den folgenden Kapiteln wird auf verfahrenstechnische Verbesserungen zur klassischen Variante eingegangen. Es werden hauptsächlich die für diese Arbeit relevanten Methoden beschrieben. Das Augenmerk liegt dabei vor allem auf der Verkürzung der Induktionszeit.

2.4.1 Rührer

Eine der einfachsten und effektivsten Lösungen zur Verbesserung der Gashydratbildung ist die Verwendung eines Rührers. Dabei wird im Normalfall das Rührblatt am Ende einer Welle in den Reaktor getaucht [9, 10, 29, 30]. Der Rührer kann auch am Boden des Reaktors positioniert werden [11]. Ein von oben eingetauchter Rührer besitzt vor allem zu Beginn der Gashydratbildung Vorteile gegenüber einem am Boden montierten. Dies lässt sich über den Gasverbrauch messen [11]. Alternativ kann auch ein sogenannter Rührfisch über einen Magneten angetrieben werden [10]. Der Rührer wird dabei meist kontinuierlich unterhalb von 1 000 rpm betrieben [9, 10]. Drehzahlen von 2 250 rpm in der Arbeit von Happel, Hnatow et al. [29] waren bisher die Ausnahme. Aufgrund der niedrigen Drehzahlen ist zu vermuten, dass in den meisten Arbeiten die Reaktoren nicht turbulent durchströmt wurden. Die Berechnung, ob ein Rührer das Medium turbulent oder laminar durchströmt, erfolgt über die Reynoldszahl für Rührer Re_R [31].

$$Re_R = \frac{n \cdot d^2 \cdot \rho}{\eta} \quad (2.1)$$

Als Beispiel für die Dichte ρ und die dynamische Viskosität η wird Wasser bei 2 °C verwendet ($\rho = 1000 \text{ kg/m}^3$; $\eta = 0,0017 \text{ Pa}\cdot\text{s}$). Bei einer Reynoldszahl oberhalb von 10 000 handelt es sich um eine turbulente Strömung [31]. Unterhalb von 10 handelt es sich um eine laminare Strömung. Zwischen einer Reynoldszahl von 10 und 10 000 ergibt sich eine Übergangströmung, welche weder eindeutig laminar noch turbulent ist [32]. Bei einem Rührerdurchmesser d von 1 cm ist eine Drehzahl n von 10 000 rpm nötig, damit die Rührströmung turbulent ist. Bei einem Rührerdurchmesser von 10 cm würden bereits 100 rpm ausreichen. Der Rührerdurchmesser geht hier mit der zweiten Potenz einher und ist somit der größte Hebel für Änderungen der Reynoldszahl. Da sich die Dichte und Viskosität für Wasser schwer verändern lassen, können die Durchmischungen hauptsächlich mit dem Erhöhen der Drehzahl und des Rührerdurchmessers turbulenter werden. In der Arbeit von Filarsky et al. konnte bei einem Rührerdurchmesser von 5 cm und einer Drehzahl von 900 rpm eine Reynoldszahl von 25 000 erreicht werden [30]. Das führte bei der Gashydratbildung zu Induktionszeiten von 1 bis 6 min. Gootam et al. zeigten, dass durch die Erhöhung der Drehzahl die Gasdiffusion zunimmt, was sich wiederum positiv auf die Gashydratbildung auswirkt [11]. Jedoch ergab sich bei einer Erhöhung der Drehzahl von 800 auf 1 000 rpm keine Verbesserung der Gasdiffusion. Bei einem Rührerdurchmesser von 3 cm und einer Temperatur von 1 °C befinden sich die Reynoldszahlen bei 7 000 bis 8 500, nahe am Übergang von einer laminaren zu einer turbulenten Rührströmung. Möglicherweise ist die Gasdiffusion im Übergangsbereich von einer laminaren zu einer turbulenten Strömung am größten. Ein Prüfen der Gasdiffusion in einem System bei unterschiedlichen Drehzahlen ist sinnvoll, da sich die Systeme in den Arbeiten immer unterscheiden.

2.4.2 Blasensäule

Durch die Verwendung einer Blasensäule erfolgt die Gashydratbildung in einem „dynamischen“ System mit permanentem Gasdurchfluss. Dies kommt jedoch wesentlich seltener als ein „statisches“ oder gerührtes Batch-System vor [7, 8, 10]. Meistens werden diese Versuche in einem Rührreaktor durchgeführt [9, 30]. Dabei soll der Rührer die Verteilung des Gases, welches direkt an der Unterseite des Rührblattes austritt, begünstigen. Der Gasfluss und der Gasaustritt können auch über eine Hohlwelle des Rührers erfolgen [30]. Da Versuche mit Gashydraten immer unter hohen Drücken stattfinden, werden die Durchflussraten in Standardliter pro min (slm; bei 1 bar 20 °C) oder Normliter pro min (nlm; bei 1 bar 0 °C) angegeben. 1 slm entspricht aufgrund des Dichteunterschieds 0,93 nlm.

In der Arbeit von Mort wird ein Reaktor mit 9,5 l Volumen und einem Rührer, welcher mit max. 800 rpm betrieben wird, verwendet [9]. Die Durchflussraten liegen zwischen 17 und 87 slm. Dabei ergibt sich bei einem Druck von 70 bar, einer Temperatur von 7 °C und einer Drehzahl von 400 rpm, dass etwa die Hälfte des injizierten Gases bei der Bildung von Methanhydraten auch verbraucht wird.

In Filarsky et al. wurden drei unterschiedliche Varianten getestet [30]. Ein Batch-Versuch nur mit Rühren (Variante 1), ein „dynamischer“ Versuch, bei dem das Gas über eine Düse in den Reaktor gesprüht wurde (Variante 2) und eine Kombination der beiden Varianten (Variante 3). Bei den „dynamischen“ Versuchen wurde eine durchschnittliche Durchflussrate von 0,04 l/min verwendet. Die Induktionszeit betrug bei der Variante 2 mit 60 s knapp ein Viertel von Variante 1. Die Toleranzen waren jedoch sehr hoch. Die Induktionszeit bei Variante 3 war mit 1 s am niedrigsten. Ähnlich verhielt sich die Gasaufnahme, welche bei Variante 3 mit 95 mmol Gas pro mol Wasser (mmol/mol) am höchsten war. Variante 1 und 2 konnten ein bzw. zwei Drittel dieser Gasaufnahme in der Gashydratbildung erreichen. Eine Kombination des Rührers mit einem „dynamischen“ System bewirkte in der Arbeit von Filarsky et al. vermutlich einen positiven Effekt in der Dynamik der Gashydratbildung.

2.4.3 Dry Water

In porösen Materialien können Gase, im speziellen CO_2 , eingelagert werden [7, 33, 34], da diese Materialien ein sehr hohes spezifisches Volumen aufweisen. Dieses Kapitel widmet sich primär der Einlagerung von CO_2 in *Dry Water* (siehe Abbildung 6).

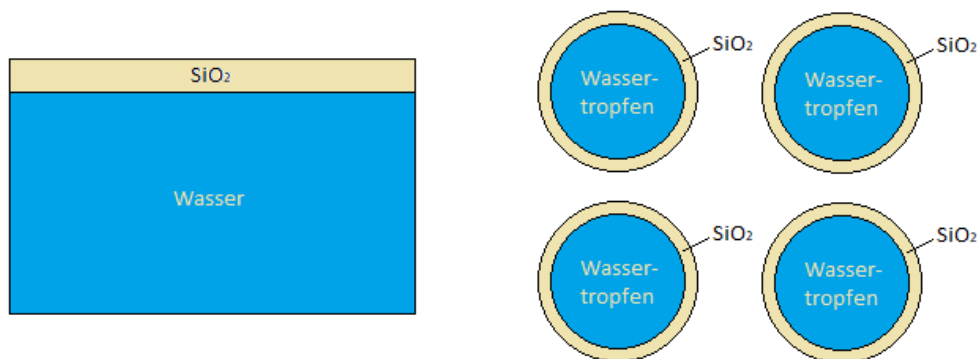


Abbildung 6: Bildung von *Dry Water* (schematisch); links: Wasser und SiO_2 vor der Durchmischung, SiO_2 setzt sich oben ab; rechts: Wasser und SiO_2 nach der Durchmischung durch einen Mixer mit hohen Drehzahlen, SiO_2 umschließt die vom Mixer gebildeten Wassertröpfchen und verhindert aufgrund des hydrophoben Verhaltens ein Zusammenschließen (= *Dry Water*).

Dry Water ist ein frei fließendes Pulver aus Wasser und hydrophobiertem Siliziumdioxid. Die Herstellung dieser hochdispersen Mischung erfolgt in einem Mixer unter Anwesenheit von Sauerstoff [7, 8, 33, 34]. Durch den Mixer werden winzige Tröpfchen erzeugt, welche von Siliziumdioxid (SiO_2) umschlossen werden. Das SiO_2 bildet eine hydrophobe Schicht um die Wassertröpfchen und verhindert, dass sich diese wieder zusammenschließen (siehe Abbildung 6). Der Masseanteil von SiO_2 in *Dry Water* beträgt üblicherweise 5 % [7, 8], 10 % [7, 8, 34], 15 % [8] oder 20 % [33]. Der Großteil der Dispersion besteht somit aus Wasser. Das hydrophobierte SiO_2 wird üblicherweise in Form von Kieselsäure hinzugegeben. Das benötigte Wasser wird im Normalfall in destillierter Form verwendet. Die Dreh-

zahlen sollten dabei sehr hoch sein. Je höher die Drehzahlen bei der Herstellung sind, desto feiner ist die Dispersion [7] und desto größer wird die Oberfläche, welche als Kontaktfläche bei der Gashydratbildung dient. Dadurch kann das spezifische Volumen von *Dry Water* 200 000-mal so hoch wie jenes von Wasser sein [33]. In Abbildung 7 ist *Dry Water* mit 5 % SiO₂ und 95 % Wasser zu sehen.

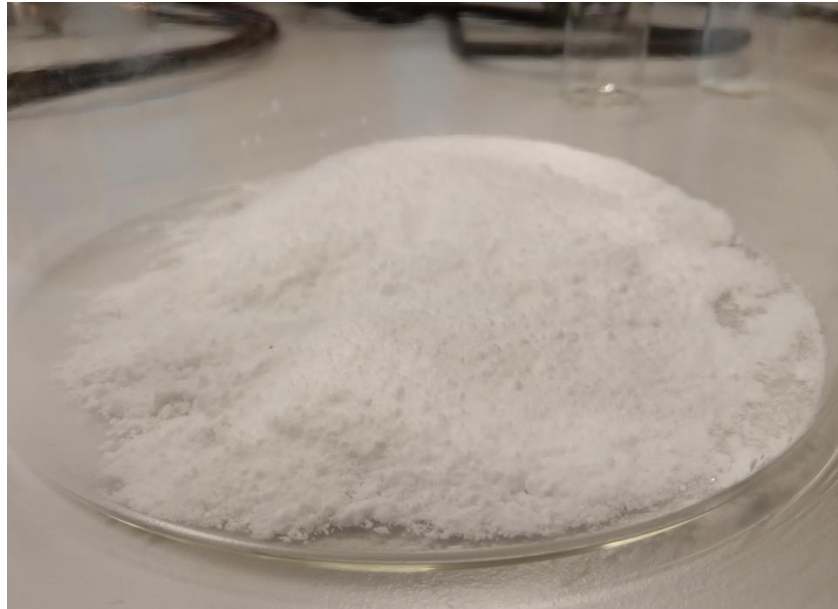


Abbildung 7: *Dry Water* mit 5 % SiO₂ (HDK H18, Wacker Chemie) und 95 % Wasser

In Al-Wabel et al. wurden unterschiedliche poröse Sorptionsmittel auf ihre CO₂-Aufnahmefähigkeit getestet [33]. Dabei ergab sich beispielsweise, dass Aktivkohle (708 m³/g) bei einem 3,5-fachen spezifischen Volumen von *Dry Water* (205 m³/g) das 9-fache an CO₂ einlagern konnte (239 mg/g bei Aktivkohle, 26,7 mg/g bei *Dry Water*). Die Versuche fanden jedoch unter atmosphärischen Bedingungen statt, wodurch es zu keiner Gashydratbildung kam.

In Carter et al. wurden verschiedene Mischungen bei 19 000 rpm hergestellt [7]. Dabei wurde die Kieselsäure HDK H18 mit einer Partikelgröße von 5 bis 30 nm von der Firma Wacker Chemie verwendet, welche sich zu Aggregaten von 100 bis 1 000 nm zusammenschließt. Der Vorgang wurde drei Mal 30 s lang durchgeführt, damit sich die aufgrund der Wärmeentwicklung entstandenen Tropfen nicht wieder lösen. Für die Versuche wurde ein Druckbehälter zwischen 33 und 100 bar bei 0 °C betrieben. Die Wachstumsraten der Gashydrate ergaben keinen signifikanten Unterschied zwischen 5 % und 10 % SiO₂-Anteil in *Dry Water*. Jedoch konnten die Volumenverhältnisse (Gas/Wasser) der Gashydrate bei Methan von 10 v/v auf 178 v/v erhöht werden [7]. Bei Krypton wurde dadurch ein Volumenverhältnis von 168 v/v und bei CO₂ von 150 v/v erzielt.

In Golkhou et al wurde durch *Dry Water* eine erhebliche Verbesserung in der Induktionsphase der Methan-Hydratbildung erreicht [34]. Die Versuche wurden in einem Hochdruckreaktor mit Rührer durchgeführt. Die Rührerdrehzahl blieb dabei unter 400 rpm. Das verwendete *Dry Water* wurde 45 s lang bei 15 000 rpm hergestellt. Dabei ergaben sich In-

duktionszeiten von 3 min bei 5 % SiO₂-Anteil, 10 min bei 10 % SiO₂-Anteil und 21 min bei SiO₂-freiem Wasser.

2.4.4 Memory Effekt

Einen großen Einfluss auf die Induktionszeit von Gashydraten könnte ein möglicher Memory-Effekt haben [3, 35]. Bei dieser Hypothese würde es nach dem Zerfall von bereits gebildeten Gashydraten und nochmaliger Bildung in derselben Lösung mit denselben Bedingungen (Druck, Temperatur) zu einer Verkürzung der Induktionszeit kommen. Dies lässt sich dadurch erklären, dass aus makroskopischer Sicht nach dem Lösen keine Gashydrate mehr sichtbar, auf mikroskopischer Ebene aber immer noch Reste davon vorhanden sind. Dies lässt sich jedoch nur bei niedrigen Temperaturen feststellen. Beim Überschreiten von 10 °C kommt es bei nochmaliger Bildung zu keiner Verkürzung der Induktionszeit mehr [3]. Diese Methode hätte nur Auswirkungen auf die Induktionsphase und beeinflusst nicht das Wachstum selber. In Zheng et al. wurde eine Verkürzung auf fast die Hälfte der Induktionszeit bei denselben Bedingungen nachgewiesen [35]. Dabei wurde ein Autoklav mit einem Rührer verwendet und bei einer Drehzahl von 300 rpm, einem Druck von 16 bar und einer Temperatur von 2,5 °C betrieben. Der Zeitpunkt der CO₂-Hydratbildung wurde über einen sprunghaften Anstieg in der Viskosität festgestellt.

3. Zielsetzung

Das Ziel dieser Arbeit ist es, verfahrenstechnische Verbesserungen in der Bildungsdynamik von CO₂-Gashydraten in einem Druckreaktor zu erreichen. Dabei wird als Richtwert die Dauer der Induktionsphase (Induktionszeit) verwendet, welche sich durch eine Verbesserung der Bildungsdynamik verkürzt. Als verfahrenstechnische Methoden werden ein Rührer im turbulenten Bereich, ein permanenter Gasdurchfluss, der als Blasensäule im Reaktor realisiert wird und *Dry Water* anstelle von Wasser verwendet. Es sollten verschiedene Varianten getestet werden, die sowohl eine dieser verfahrenstechnischen Maßnahmen als auch eine Kombination derselben umfassen. Zusätzlich sollte ein Versuch ohne diese Methoden durchgeführt werden, um einen Vergleichswert für die anderen Varianten zu erhalten. Aus Gründen der Reproduzierbarkeit sollte eine Variante mindestens fünfmal durchgeführt werden. Die Rahmenbedingungen des Systems bzw. des Reaktors wie z. B. Druck, Temperatur, Rührerdrehzahl und Rührdauer sollten in allen Versuchen so konstant wie möglich gehalten werden. Eine Veränderung dieser Werte würde Änderungen in der Dynamik der Gashydratbildung bewirken, was einen Vergleich der unterschiedlichen Verfahren erschweren würde. Dafür soll eine Temperatur von 2 °C verwendet werden, um eine Vereisung des Wassers zu unterbinden. Der Druck soll aus Sicherheitsgründen bei max. 25 bar gehalten werden. Der Zeitpunkt an dem die Gashydratbildung beginnt, welcher als Ende der Induktions- und Beginn der Wachstumsphase fungiert, soll sowohl optisch (Glaszylinder des Reaktors) als auch über Änderungen in Druck und Temperatur betrachtet werden.

Weiter soll nachgewiesen werden, ob die oben genannten Varianten ebenfalls zu einer Verbesserung der Wachstumsphase von Gashydraten führen. Dafür wird das CO₂-Hydrat-Wachstum in den ersten 60 min der Wachstumsphase verglichen. Hierfür muss nach Ablauf dieser Zeit durch eine Erhöhung der Temperatur, die Erhöhung des Drucks betrachtet werden. Durch den Anteil der Druckerhöhung, der laut der idealen Gasgleichung nicht aufgrund der Temperaturerhöhung erfolgt, kann auf die Menge der gebildeten CO₂-Hydrate in mol geschlossen werden (siehe Kapitel 4.5). Für einen besseren Vergleich der Varianten in dieser Arbeit untereinander und den Versuchen aus der Literatur wird zusätzlich ein relativer Wert der gebildeten CO₂-Hydrate ermittelt. Dafür wird sinnverwandt zur Beladung (Volumenverhältnis zwischen CO₂ und Gashydrat) das Volumenverhältnis zwischen CO₂ und Wasser unter atmosphärischen Bedingungen in v/v verwendet.

In Folge der Ergebnisse dieser Arbeit soll ebenfalls betrachtet werden, ob es einen zwingenden Zusammenhang zwischen einer Verkürzung der Induktionszeit und der Menge der gebildeten Gashydrate gibt.

4. Material & Methoden

4.1 Materialien

Als Material wurde destilliertes Wasser und CO_2 aus einer Gasflasche mit ca. 40 bar (DFC8G, Air Liquide) verwendet. Für die Versuche mit *Dry Water* wurde zusätzlich Kieselsäure (HDK H18, Wacker Chemie) und für die Kühlung des Wasserbades ein Gemisch aus 50 % Ethylenglykol und 50 % Wasser verwendet.

4.2 Versuchsaufbau

Für die Durchführung der Versuche stand bereits ein Aufbau des Systems mit Reaktor und Rührer, Kühlungen sowie Druck und Temperatursensoren zur Verfügung. Der Versuchstand wird in Abbildung 8 bzw. 9 dargestellt. Der Reaktor ist dabei das zentrale Element, in dem die Versuche stattfinden.

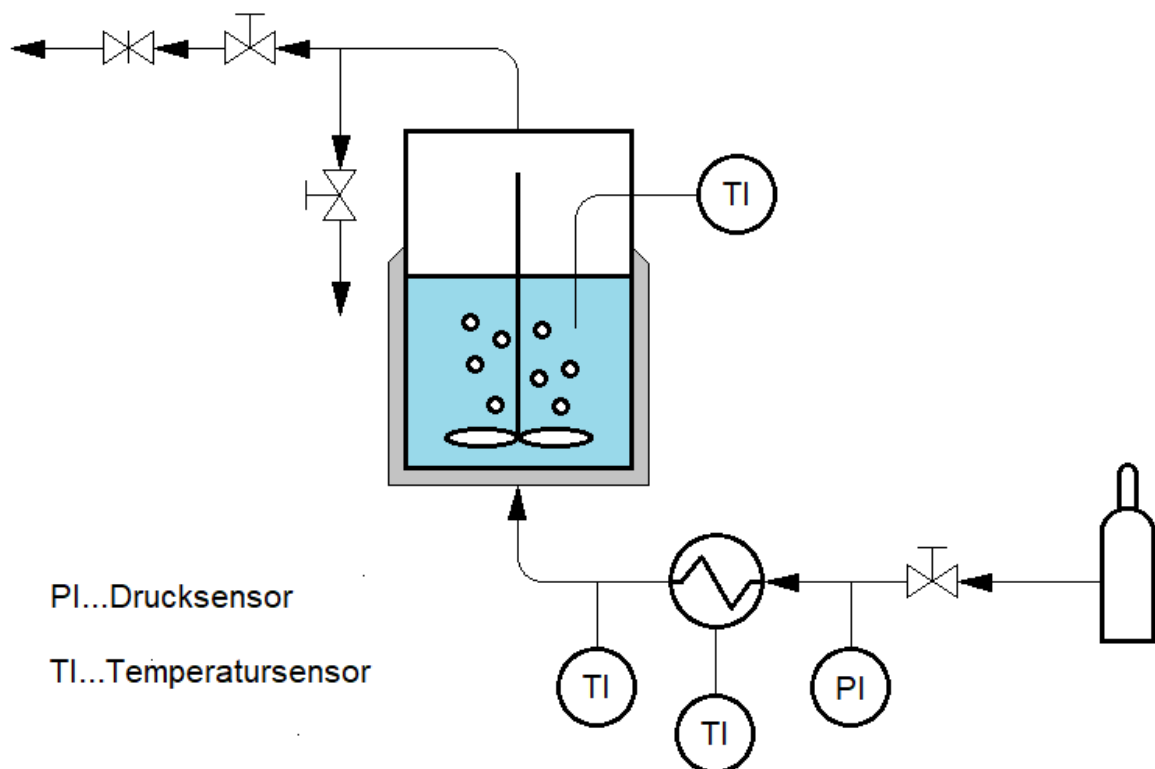


Abbildung 8: Versuchsaufbau schematisch

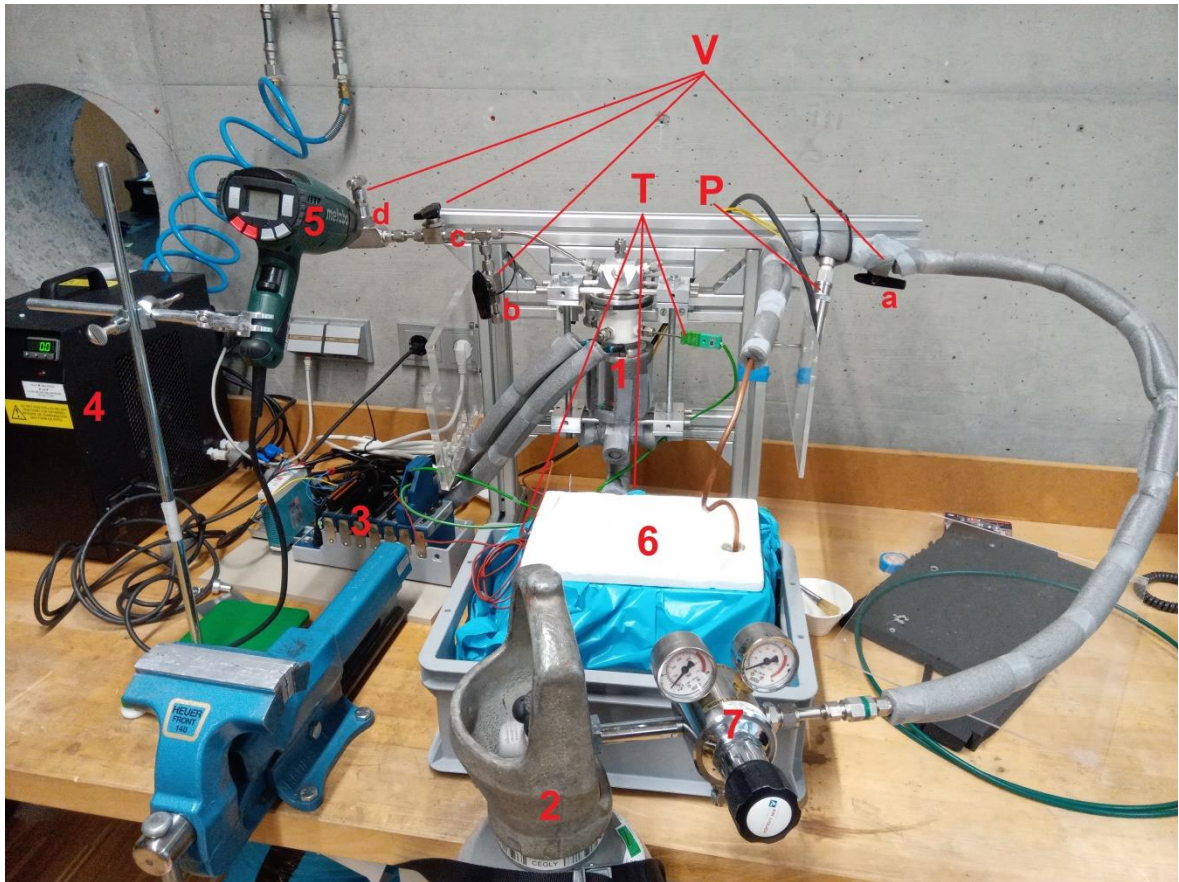


Abbildung 9: Versuchsaufbau mit Komponentenbezeichnung

Tabelle 3: Komponenten des Versuchsaufbaus

Kürzel	Komponente
1	Glaszylinder-Reaktor mit Kühlmantel
2	CO ₂ -Gasflasche mit 40 bar Druck (DFC8G, Air Liquide)
3	Elektronik zur Aufzeichnung von Druck und Temperatur
4	Kühlgerät für den Reaktor (MRC300DH2-HT-DV, Laird)
5	Heißluftgebläse
6	Styroporbox mit Kühlschlange (4,8 m) und Kühlflüssigkeit
7	Gasdruckminderer (DLM-300-50-100, Air Liquide)
P	Drucksensor (Druckaufnehmer)
T	Temperatursensoren (2x K-Element, 1x Pt100-Element)
V (a,b,c,d)	Ventile; (a,b,c = Ventil; d = Dosierventil)

Die einzelnen Komponenten von Abbildung 9 sind in Tabelle 3 aufgelistet. Für die Verbindungen zwischen den einzelnen Komponenten werden Kupfer- und Stahlrohre mit 6 mm Durchmesser sowie Verbindungs- und T-Stücke (Swagelok) verwendet. Für das Verschließen der einzelnen Öffnungen am Reaktor werden ebenfalls Bauteile der Firma

Swagelok verwendet. Um ein Vereisen am Ausgangsventil zu verhindern, wird dieses über ein Heißluftgebläse mit ca. 100 °C beheizt.

4.2.1 Reaktor

Der Reaktor besteht bis auf wenige Ausnahmen aus Aluminium. Der Zylinder in der Mitte des Reaktors besteht aus Glas, damit die Gashydratbildung der Versuche betrachtet werden kann. Dieser hat einen Durchmesser von 18,8 mm und eine Höhe von 100 mm. Der Reaktor wird durch einen Kühlmantel um den Glaszylinder und ein Kühlgerät gekühlt. Auf dem Zylinder befindet sich ein Aufsatz aus POM (Polyoxymethylen). Dieses Material wurde wegen seines amagnetischen Verhaltens und seiner guten Zerspanbarkeit gewählt. Das Reaktorvolumen beträgt ca. 30 ml, das Volumen des gesamten Systems ca. 50 ml. Im Reaktor befindet sich ein Schrägblattrührer ($d = 17$ mm), welcher am oberen Ende mit Magneten besetzt ist. Der Reaktor ist so aufgebaut, dass der Zylinder von unten wie bei einer Blasensäule mit CO_2 durchströmt wird. Für die Versuche in dieser Arbeit wurde ein Gasdurchfluss von ca. 4 slm gewählt.

4.2.2 Antrieb des Rührers

Der Rührer im Reaktor wird über Magneten und einen Geradschleifer angetrieben. Die Kraftübertragung erfolgt durch Einspannen des Geradschleifers auf eine Welle und über einen Riemen mit zwei Kugellagern. An der Befestigung des zweiten Kugellagers, welches direkt am Reaktor liegt, sind ebenfalls zwei Magneten befestigt. Diese treiben den Rührer im Inneren des Reaktors an, an welchem sich ebenfalls Magneten befinden. Zwischen den äußeren und inneren Magneten befindet sich ausschließlich der Aufsatz des Reaktors aus POM. In dieser Arbeit wurde eine Drehzahl von 15 000 rpm verwendet.

4.2.3 Gasflasche mit Druckminderer

Die Gasflasche von der Firma Air Liquide besitzt einen Druck von 40 bar. Das CO_2 wird in flüssigem Zustand in der Flasche gelagert, tritt aber in gasförmigen Zustand aus. Durch die Expansion kommt es bereits zu einer ersten Abkühlung des Gases. Der Druckminderer (ebenfalls von der Firma Air Liquide) ist direkt an der Gasflasche montiert. Dieser kann mit einem Eingangsdruck von 300 bar und einem Ausgangsdruck von 50 bar arbeiten.

4.2.4 Kühlschlange für Gaskühlung

Das CO₂ fließt vor dem Reaktor durch eine Kühlschlange aus Kupfer mit einer Länge von 4,8 m, einer Wandstärke von 1 mm und einem Innendurchmesser von 4 mm. Die Kühlschlange liegt in einem Styroporbehlter und wird durch ein Gemisch mit 50 % Wasser und 50 % Ethylenglykol, im weiteren Verlauf als Wasserbad bezeichnet, vor dem Eintritt in den Reaktor abgekühlt.

4.2.5 Mixer zur Herstellung von *Dry Water*

Zur Herstellung von *Dry Water* kam ein Haushaltsmischer (WMF Pro Kult) mit einer Leistung von 1,4 kW bei 25 000 rpm und einem maximalen Volumen von 1,8 l zum Einsatz.

4.2.6 Sensorik und Daten

Für die Messung werden drei Temperatursensoren und ein Drucksensor verwendet. Für die Reaktor- und die Gaseinlasstemperatur wird ein K-Element und für die Wasserbadtemperatur ein Pt100-Element verwendet (siehe Tabelle 4). Die Messwerte werden über eine DAQ-Elektronik und das Programm Labview aufgezeichnet. Das Messintervall beträgt 5 s. Zusätzlich werden während der Versuchsdurchführung Videos und Bilder vom Reaktor gemacht, um den Gasdurchfluss, die Gashydratbildung und den Zerfall der Gashydrate besser zu erkennen. Dies ist in dieser Arbeit neben den Messwerten der wichtigste Faktor für das Erkennen des Startpunkts der Gashydratbildung.

Tabelle 4: Verwendete Druck- und Temperatursensoren

Sensor (Ort)	Beschreibung (Modell, Hersteller)
Druck (System)	Druckaufnehmer (Mma5.v10b2mc0t4a6ce, Omega)
Temperatur (Reaktor)	K-Element (HI766PC, Hanna instruments)
Temperatur (Gaseinlass)	K-Element (HI766PC, Hanna instruments)
Temperatur (Wasserbad)	Pt100-Element (KBTF/PT100/2.0/S/4L, TITEC)

4.3 Dichtheitsprüfung

Vor dem Start der Versuche wird der Reaktor bzw. das gesamte System auf Dichtheit überprüft. Dazu wird beim geschlossenen Reaktor bzw. System kontinuierlich der Druck erhöht und dabei auf undichte Stellen geachtet. Ist dies der Fall, kommt ein „Leak Finder“ (Spray zum Erkennen von Gaslecks) zum Einsatz. Bei 27 bar wird der Druck für 30 min gehalten. Der Reaktor sollte in dieser Zeit weniger als 1 bar Druckverlust haben. Ist dies der Fall, können Versuche bis 25 bar durchgeführt werden. Die Dichtheitsprüfung muss dann gemacht werden, wenn der Reaktor vor einem Versuch geöffnet wurde.

4.4 Berechnung der Kühlleistung und der erforderlichen Länge der Kühlschlange

Die Kühlung des Gases wurde in Kapitel 4.2.4 erklärt. In diesem Kapitel werden die Kühlleistung und die erforderliche Kühlänge des Kupferrohrs berechnet. Die genauen Rechengvorgänge können dem Anhang entnommen werden.

Die Versuche werden bei 25 bar Druck und einem Gasdurchfluss von 4 slm durchgeführt. Für die Ermittlung der Gaseinlasstemperatur müssen einige Daten angenommen werden. Es wird angenommen, dass die Temperatur am Beginn der Kühlschlange ca. 25 °C (298 K) beträgt. Die Kühlflüssigkeit (Wasser-Glykol-Gemisch, 50 %), in welchem sich die Kühlschlange befindet, hat eine konstante Temperatur von ca. 0 °C (273 K).

Die Annahmen, welche hier getroffen werden, stimmen mit der Praxis nie zu 100 % überein. Die Gaseinlasstemperatur ist in der Praxis meist kleiner und je nach Gasdurchfluss unterschiedlich. In den Berechnungen wurde die Expansion des Gases, welche durch das Ausströmen aus der Gasflasche (40 bar Druck) entsteht, nicht berücksichtigt. Für die Berechnungen wurde die Annahme getroffen, dass sich ein „Steady State“ eingestellt hat. In den Versuchen änderten sich beispielsweise die Temperaturen immer minimal. Die Kühlflüssigkeit für die Kühlschlange schwankte während der Versuche zwischen -3 °C und +3 °C. Daher wurde ein Mittelwert für die gesamte Dauer der Versuche angenommen.

Die Formeln zur Berechnung sind aus dem „Skriptum zur Lehrveranstaltung Wärmeübertragung und Strömungsmechanik“ von Elias Eder entnommen [36]. Dabei wird vor allem das Kapitel „3.5.5.2 Änderung der mittleren Temperatur in einem durchströmten Rohr bei konstanter Temperatur“ verwendet.

Für die Berechnung der Temperatur am Gasauslass der Kühlung $T_{m,aus}$ wird der Massenstrom \dot{m} benötigt. Daher muss zuerst der Volumenstrom des Gasdurchflusses von slm in m^3/s umgerechnet werden: Die 4 slm entsprechen $6,67 \cdot 10^{-5} m^3/s$. Bei einem Druck von 25 bar ist der Volumenstrom um ein $1/25$ kleiner als unter Atmosphärendruck ($2,67 \cdot 10^{-6} m^3/s$). Über die Rohrquerschnittsfläche ($d_i = 4 \text{ mm}$, $A = 3,14 \cdot 10^{-6} m^2$) und den Volumenstrom bei 25 bar Druck ergibt sich eine Geschwindigkeit von 0,849 m/s im Kupferrohr.

Für die Berechnung des Massenstroms wird der Standardvolumenstrom ($6,67 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$) sowie die Dichte von CO_2 ($1,98 \text{ kg}/\text{m}^3$) bei atmosphärischen Bedingungen verwendet. Dies ergibt einen Massenstrom von $1,32 \cdot 10^{-4} \text{ kg}/\text{s}$.

4.4.1 Berechnung des thermischen Widerstandes

Für diese Berechnung werden der Wärmeübergangskoeffizient an der Außenwand des Kupferrohrs sowie dessen Wärmeleitfähigkeit benötigt (entnommen von der Seite https://www.schweizer-fn.de/stoff/start_stoff.php%20) [37]. Der Wärmeübergangskoeffizient der Innenwand wird über die Nußelt-Korrelation aus dem Kapitel „3.5.5.3 Nußeltkorrelationen für ein durchstömtes Rohr“ berechnet [36].

Für das Kupferrohr ergibt sich eine Wärmeleitfähigkeit von λ_{Cu} $380 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$. Für den Wärmeübergangskoeffizient an der Außenseite des Kupferrohrs α_b werden $450 \text{ W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$ angenommen. Der Wärmeübergangskoeffizient des innen durchströmten Rohrs wird über die Nußeltkorrelation berechnet.

$$Nu_d = \frac{\alpha_a \cdot d_i}{\lambda_{CO_2}} \quad (4.1)$$

Bei konstanter Oberflächentemperatur ergibt sich eine Nußeltzahl Nu_d von 3,66. Über die Nu_d , die Wärmeleitfähigkeit von CO_2 λ_{CO_2} und den Innendurchmesser des Rohres d_i ergibt sich für den Wärmeübergangskoeffizient an der Innenseite des Kupferrohrs α_a $14,18 \text{ W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$.

Weiters sollen die thermischen Widerstände am Kupferrohr ermittelt werden. Dadurch soll ersichtlich werden, welche thermischen Widerstände für die weitere Berechnung relevant sind und welche vernachlässigt werden können. Der Widerstand der Wärmeleitung wird wie folgt berechnet [36]:

$$R_{leit} = \frac{\ln\left(\frac{r_i + s}{r_i}\right)}{\lambda_{Cu} \cdot 2\pi \cdot L} \quad (4.2)$$

Die Wandstärke s beträgt 1 mm und die Länge L des Kupferrohrs 4,8 m. Daraus ergibt sich für den Widerstand der Wärmeleitung im Kupferrohr R_{leit} ein Wert von $3,54 \cdot 10^{-5} \text{ (K/W)}$

Zur Berechnung des konvektiven Widerstandes wird folgende Formel verwendet [36]:

$$R_{konv} = \frac{1}{\alpha_a \cdot 2\pi \cdot L \cdot r} \quad (4.3)$$

Für den konvektiven Widerstand an der Innenwand des Kupferrohrs R_{konv1} wird für r der Innendurchmesser des Kupferrohrs r_i eingesetzt. Dies ergibt für R_{konv1} einen Wert von 1,17 KW.

Für den konvektiven Widerstand an der Außenwand des Kupferrohrs R_{konv2} wird für r der Innendurchmesser plus die Wandstärke des Kupferrohrs ($r_i + s$) eingesetzt. Dies ergibt für R_{konv2} einen Wert von $2,46 \cdot 10^{-2}$ KW.

R_{leit} und R_{konv2} sind also vernachlässigbar, da diese Widerstände mindestens um den Faktor 50 niedriger sind als R_{konv1} . Für weitere Berechnungen wird daher nur der Wärmeübergangskoeffizient α_a verwendet.

4.4.2 Berechnung der Gasauslasstemperatur sowie der erforderlichen Mindestlänge für das Kupferrohr

Zur Berechnung der Gasauslasstemperatur $T_{m,aus}$ werden die Gaseinlasstemperatur $T_{m,ein}$ und die Oberflächentemperatur T_{of} an der Innenseite des Kupferrohrs benötigt. Zusätzlich müssen der Umfang U und die Länge L des Kupferrohres sowie dessen Wärmeübergangskoeffizient α_a bekannt sein. Der Massenstrom des Gases \dot{m} sowie die spezifische Wärmekapazität von CO_2 c_p werden ebenfalls benötigt (816 J/(kg*K)).

$$\frac{T_{of} - T_{m,aus}}{T_{of} - T_{m,ein}} = e^{-\frac{U \cdot L \cdot \alpha_a}{\dot{m} \cdot c_p}} \quad (4.4)$$

Mit der Annahme, dass die Oberflächentemperatur der Fluidtemperatur entspricht, ergibt sich für $T_{m,aus}$ 273 K. Offensichtlich ist die Kühlschlange lange genug, um das Gas auf dieselbe Temperatur wie die Kühlflüssigkeit zu bringen. Daher wird noch die Mindestlänge des Kupferrohrs ermittelt. Dazu wurde für $T_{m,aus}$ 1 °C (274 K) angenommen. Nach Umformen ergibt sich für L eine Länge von 1,94 m. Das bedeutet, dass die Länge des Kupferrohrs laut der Rechnung mit 1,94 m ausreichend sein sollte, um das Gas am Auslass des Kupferrohrs auf 1 °C abzukühlen.

4.5 Berechnung der produzierten Gashydrate über den Druckerhöhung

Um die Menge der gebildeten Gashydrate zu ermitteln, wird der Druckerhöhung bei der Erhöhung der Reaktortemperatur betrachtet. Dazu wird über die ideale Gasgleichung zuerst der generelle Druckerhöhung berechnet, welcher sich bei einer Temperaturerhöhung ergibt.

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T \quad (4.5)$$

Es wird angenommen, dass das CO₂ in der Gasphase bzw. das Wasser der zerfallenen Gashydrate nicht mit Wasser bzw. CO₂ gesättigt sind. Die Dichteunterschiede von Wasser und CO₂ werden ebenfalls vernachlässigt. Das Volumen V und die Stoffmenge n bleiben bei diesem System konstant. Die ideale Gaskonstante R beträgt immer 8,314 J/(mol*K). Dadurch sind der Druck p und die Temperatur T direkt proportional voneinander abhängig.

$$\frac{p_1}{p_2} = \frac{T_1}{T_2} \quad (4.6)$$

Als Beispiel für die Berechnung der produzierten Gasmenge werden die Druck- und Temperaturwerte von Versuch 3 (siehe Kapitel 5.1.9) verwendet. Bei einer Temperaturerhöhung von 2 °C (275 K) auf 18 °C (291 K) erhöht sich der Anfangsdruck im System um ca. 7 %. Bei einem Anfangsdruck von 16 bar kommt es dabei zu einer Druckerhöhung um 1 bar. Da die Reaktortemperatur von 18 °C jedoch erst über einen längeren Zeitraum im gesamten System gilt, wird hier die gemittelte Temperatur von 15,5 °C (283 K) verwendet. Dies führt zu einer Druckerhöhung von maximal 0,8 bar. Bei einem Druckanstieg von 16 bar auf 20 bar sind die restlichen 3,2 bar daher auf das Lösen der zuvor gebildeten Gashydrate zurückzuführen.

Um die Gasmenge zu ermitteln, welche beim Zerfall der Gashydrate entsteht, wird die ideale Gasgleichung entsprechend umgeformt und angepasst. Das Volumen bleibt dabei konstant.

$$n = \left(\frac{p_2}{T_2} - \frac{p_1}{T_1} \right) \cdot \frac{V}{R} \quad (4.7)$$

In Zustand 1 ($p_1 = 16$ bar, $T_1 = 2$ °C) sind die Gashydrate noch stabil. In Zustand 2 ($p_2 = 20$ bar, $T_2 = 15,5$ °C) sind alle Gashydrate zerfallen. Als Volumen V wird das Systemvolumen (50 ml) abzüglich der Menge an Wasser (15 ml) im Reaktor verwendet. Die Gasmenge n entspricht hierbei der Menge an CO₂, welche sich durch den Zerfall der Gashydrate zusätzlich gasförmig im System befindet, was somit ebenfalls der Menge an CO₂ im zuvor gebildeten Gashydrat entspricht. Käme es ohne Gashydrate von Zustand 1 zu 2 zu einer Temperaturerhöhung, entspricht n immer null. Für die oben genannten Zustände ergibt sich für n eine Gasmenge von 0,00464 mol CO₂ in den Gashydraten (4,64 mmol).

Um einen relativen Wert für bessere Vergleiche zu anderen Versuchen zu erhalten, kann die Beladung der CO₂-Hydrate ermittelt werden. Wie in Kapitel 2.3 erwähnt, kann sinnverwandt zur Beladung das Volumenverhältnis zwischen CO₂ und Wasser unter atmosphärischen Bedingungen in v/v angegeben werden. Für dessen Berechnung muss die Stoffmenge von CO₂ (0,00464 mol) in ml umgerechnet werden. Dazu muss diese mit der molaren Masse von CO₂ (ca. 44 g/mol) multipliziert und durch dessen Dichte (ca. 1,97 g/l) dividiert werden. Das daraus erhaltene Volumen, in diesem Fall 104 ml, muss noch mit

dem Volumen des verwendeten Wassers (15 ml) ins Verhältnis gesetzt werden. Daraus ergibt sich dann ein Volumenverhältnis der CO₂-Hydrate von 6,9 v/v.

4.6 Herstellung von *Dry Water*

Die Herstellung von *Dry Water* erfolgt außerhalb des Reaktors. Dazu wird eine Dispersion mit 5 % SiO₂ (Kieselsäure, HDK H18, Wacker Chemie) und 95 % destilliertem Wasser gebildet. Da für den Reaktor nur sehr wenig Material benötigt wird und so viel wie möglich Sauerstoff während des Mixens eingebracht werden soll, werden für die Dispersion 1 g HDK und 19 g destilliertes Wasser verwendet. Die Komponenten werden zweimal 1 min bei 25 000 rpm im Mixer vermischt. Das entstandene *Dry Water* besitzt ein ca. doppelt so hohes spezifisches Volumen als Wasser (siehe Abbildung 10). Die Durchmischung könnte noch optimiert werden, da sich am Boden noch etwas Wasser absetzt. Durch einen Labormixer könnten die Wassertropfchen vermutlich noch verkleinert und die Wasseroberfläche somit vergrößert werden [7].



Abbildung 10: *Dry Water* und Wasser im Vergleich; links: *Dry Water* mit 25 ml Wasser und einem SiO₂-Anteil von 5 %; rechts: 50 ml destilliertes Wasser.

4.7 Allgemeine Methode zur Versuchsdurchführung

Die Temperatur im Reaktor befand sich zu Beginn der Versuche auf Raumtemperatur. Dadurch sollte ein Verbleiben von Restkristallen verhindert werden, welche einen positiven Effekt auf die Gashydratbildung haben könnten (Memory-Effekt).

Der Aufbau besitzt zwei verschiedene Kühlsysteme. Bei der Kühlung des Wasserbades werden 3 Gelpacks verwendet, welche mindestens 12 h in einem Gefrierer bei ca. -40 °C gelagert werden. Die Kühlflüssigkeit erreicht damit nach 30 min eine Temperatur von -1 °C . Die Gaseinlasstemperatur kann daher nicht geregelt werden.

Bei der Kühlung des Reaktors wird die gewünschte Reaktortemperatur von 2 °C nach 2 bis 3 h erreicht und gehalten. Daher muss das Kühlgerät für den Kühlmantel des Reaktors zu Beginn des Versuchs auf 0 °C gestellt werden. Nach Erreichen einer Reaktortemperatur von ca. 4 °C wird der Druck des Systems auf 12,5 bar erhöht. Durch die Druckerhöhung steigt auch die Reaktortemperatur. Nach Erreichen von 4 °C muss der Gasdurchfluss durch Öffnen der hinteren Ventile (V_c und V_d , siehe Abbildung 9) eingestellt werden. Die Gasmenge pro Zeit wird über Wasserverdrängung ermittelt und dient lediglich als Richtwert. Bei 13 bar wird ein Gasdurchfluss von 2,5 slm eingestellt. Da sich der Druck beim Öffnen des Ventils verringert, muss dieser wieder auf 13 bar erhöht werden. Die Kühltemperatur muss nun so gewählt werden, dass sich die Reaktortemperatur bei ca. 2 °C einpendelt. Nun wird der Druck auf die gewünschten 25 bar gestellt. Die Reaktortemperatur erhöht sich aufgrund der Kompression dabei kurz. Aufgrund der Druckerhöhung wird ein Gasdurchfluss von 4 slm erreicht. Wiederum muss durch Einstellen der Kühltemperatur die Reaktortemperatur bei 2 °C gehalten werden. Ab dem Erreichen der 25 bar wird die Induktionszeit für die Gashydratbildung gemessen. Beim Einsatz des Rührers wird die Induktionszeit ab dem Beginn des ersten Rührvorgangs gemessen. Ab Beginn der Gashydratbildung (Wachstumsphase) darf die Kühlung des Reaktors $0,5\text{ °C}$ nicht mehr unterschreiten, um eine Eisbildung im Reaktor zu verhindern. In der Wachstumsphase kann es trotz der Kühlung zu starken Temperaturerhöhung des Reaktors um mehrere Grad Celsius kommen.

Bei einigen Versuchen wurde versucht, nach der Gashydratbildung die Bedingungen im Reaktor bei 25 bar und 2 °C 1 h lang zu halten, um zu sehen, wie viel Gashydrate in dieser Zeit der Wachstumsphase entstehen. Dies lässt sich vor allem bei der Temperatur schwer realisieren, da es aufgrund der Gashydratbildung zu einer Verschlechterung des Wärme- bzw. Kälteübergangs kommt. Nach 1 h wird der Druck auf 16 bar reduziert und das System geschlossen. In diesem Bereich sind die Gashydrate stabil. Die Reduktion des Drucks kann jedoch bei Batch-Versuchen lokal kurzzeitig zu Drücken unterhalb der Stabilitätsbedingungen führen, was den Zerfall eines Teils der Gashydrate zur Folge hat. Nach dem Erreichen der 16 bar wird die Temperatur des Kühlmantels auf 20 °C gestellt. Die Reaktortemperatur wird dadurch kontinuierlich erhöht. Das führt zu einem kompletten Zerfall aller Gashydrate inklusive der Mikrokristalle. Dies sollte bei ca. 18 bis 19 °C geschehen. Durch die Erhöhung des Drucks kann die Menge der zerfallenen Gashydrate ermittelt werden (siehe Kapitel 4.5).

5. Ergebnisse

Es wurden insgesamt neun Versuche durchgeführt, die in den nachfolgenden Kapiteln ausgewertet werden. Der Großteil der Versuche wurde mit „freiem“ Wasser (ohne Additive) durchgeführt. Diese werden der Einfachheit halber „Versuche mit Wasser“ genannt und in Kapitel 5.1 beschrieben. Beim letzten Versuch (siehe Kapitel 5.2.) wurde Wasser in Form von *Dry Water* verwendet. Als Gas wurde ausschließlich CO₂ genutzt.

Zur besseren Visualisierung der Daten wurde für jeden Versuch ein Diagramm erstellt. Diese Diagramme beinhalten die Werte des Systemdrucks sowie die Reaktor-, Gaseinlass- und Wasserbadtemperatur.

Eine allgemeine Erklärung zur Versuchsdurchführung wurde in Kapitel 4.7 erläutert.

Der Startpunkt der Gashydratbildung ist jener Zeitpunkt, ab dem diese makroskopisch sichtbar sind. Dieser ist in den Diagrammen der Versuche durch eine hellgraue, vertikale Linie markiert. Der Zeitpunkt, bei welchem der Rührer das erste Mal gestartet wird, weicht vom Zeitpunkt des Erreichens von 25 bar um max. 1 min ab (mit Ausnahme von Versuch 1.1). Neben der visuellen Erkennung der Gashydrate kann es durch deren Bildung zu Temperaturpeaks und Druckverlusten kommen [10]. In den Versuchen dieser Arbeit konnte jedoch nur ein Temperaturanstieg der Reaktortemperatur gemessen werden. Vermutlich ist die Systemgröße im Vergleich zu den gebildeten Gashydraten zu groß und der Druckverlust so gering, wodurch sich dieser noch im Bereich des „Rauschens“ befindet.

Als Ergebniswerte werden die Induktionszeiten in min dargestellt und die Menge der gebildeten Gashydrate in mmol in den ersten 60 min der Wachstumsphase bestimmt (siehe Kapitel 4.5). Weiters wird das Volumenverhältnis (Gas/Wasser) in v/v der Gashydrate angegeben. Die CO₂-Menge ist lediglich ein absoluter Wert und lässt sich daher nur schwer zwischen den Versuchen vergleichen, wenn die Menge an eingesetztem Wasser und die Wachstumszeit je nach Versuch unterschiedlich sind. Daher wurde beim Abweichen der Wachstumszeit von 1 h (Versuch 1.3 und 2.1) das mittlere Volumenverhältnis pro h ermittelt. Dafür wurde die Annahme getroffen, dass das Gashydratwachstum die ersten 120 min linear steigt.

5.1 Versuche mit Wasser

Tabelle 5: Versuche mit Wasser

1) Wasser, Rührer, Gasdurchfluss	6 Versuche, Kapitel 5.1.1 – 5.1.6
2) Wasser, Rührer, ohne Gasdurchfluss	2 Versuche, Kapitel 5.1.7 – 5.1.8
3) Wasser, ohne Rührer, Gasdurchfluss	1 Versuch, Kapitel 5.1.9
4) Wasser, ohne Rührer, ohne Gasdurchfluss	1 Versuch, Kapitel 5.1.10

Die Versuche mit Wasser wurden in vier verschiedenen Varianten durchgeführt, welche in Tabelle 5 aufgelistet sind. Variante 1 (Wasser, Rührer, Gasdurchfluss) wurde sechs Mal durchgeführt. Damit sollte bei einem Versuch die Reproduzierbarkeit nachgewiesen werden, was zu aussagekräftigeren Ergebnissen führt. Hier wurde Wasser mit einem permanentem Gasdurchfluss verwendet, der als Blasensäule realisiert wurde. Zusätzlich wurde alle 5 bis 10 min ein Rührer bei 15 000 rpm für max. 30 s verwendet. In Variante 2 (Wasser, Rührer, ohne Gasdurchfluss) wurden Wasser und ein Rührer, welcher alle 5 bis 10 min bei 15 000 rpm für max. 30 s betrieben wird, eingesetzt. In Variante 3 wurde Wasser mit einem permanentem Gasdurchfluss verwendet, der als Blasensäule realisiert wurde. Hier wurde kein Rührer verwendet. In Variante 4 wurde Wasser eingesetzt, jedoch kein Gasdurchfluss oder Rührer. Ab der Gashydratbildung befindet sich der Temperatursensor nicht mehr in flüssigem Wasser. Daher wird die Einstellung der Reaktortemperatur über den Kühlmantel aufgrund der geringeren Wärmeübertragung sehr träge.

5.1.1 Versuch 1.1 (Wasser, Rührer, Gasdurchfluss)

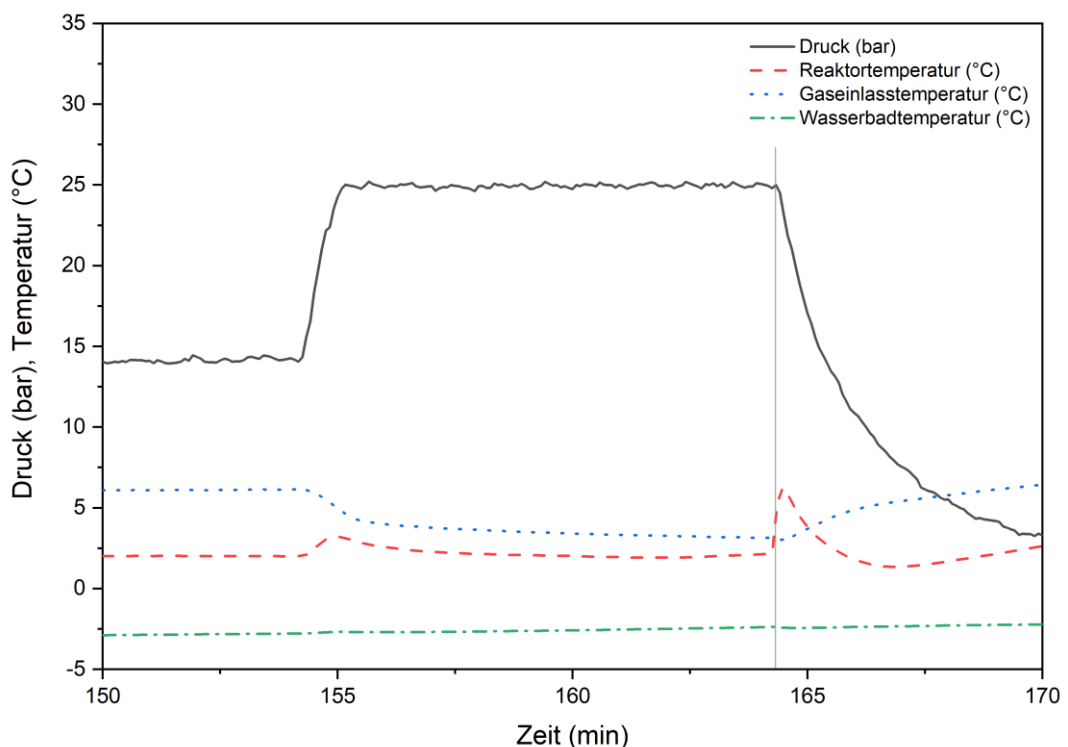


Abbildung 11: Diagramm von Versuch 1.1 (Wasser, Rührer, Gasdurchfluss): Der Startpunkt der Gashydratbildung (Beginn der Wachstumsphase) ist durch eine hellgraue vertikale Linie markiert.

Alle Werte und Daten in diesem Kapitel können aus Abbildung 11 entnommen bzw. aus dieser berechnet werden. Der Kühlmantel wird während des gesamten Versuchs bei 0 °C gehalten. Bei min 155 wird der Druck von 14 bar auf 25 bar erhöht. Dabei steigt die Reaktortemperatur von 2 °C auf 3 °C. Die Gaseinlasstemperatur sinkt um etwa 2 °C und nimmt kontinuierlich weiter ab. Dies lässt sich durch den höheren Gasdurchfluss und der dadurch höheren Menge an gekühltem CO₂ erklären. In Abbildung 12a ist der Reaktor unmittelbar vor dem Start des ersten Rührvorgangs zu sehen. Bei min 164, 10 min nach Erhöhen des Drucks auf 25 bar wird der Rührer eingeschaltet (10 s lang). Dadurch steigt die Reaktortemperatur kurzfristig von 3 °C auf 6 °C. Während des Rührvorgangs kommt es zu einer Gashydratbildung. Die Induktionszeit beträgt in diesem Versuch **0,08 min** (ca. 5 s). In Abbildung 12a ist der Reaktor 30 s nach dem Start der Gashydratbildung zu sehen.

Bei diesem Versuch wurden keine Gashydrate über einen längeren Zeitraum gebildet. Daher können auch keine Gasmengen oder Volumenverhältnisse berechnet werden.

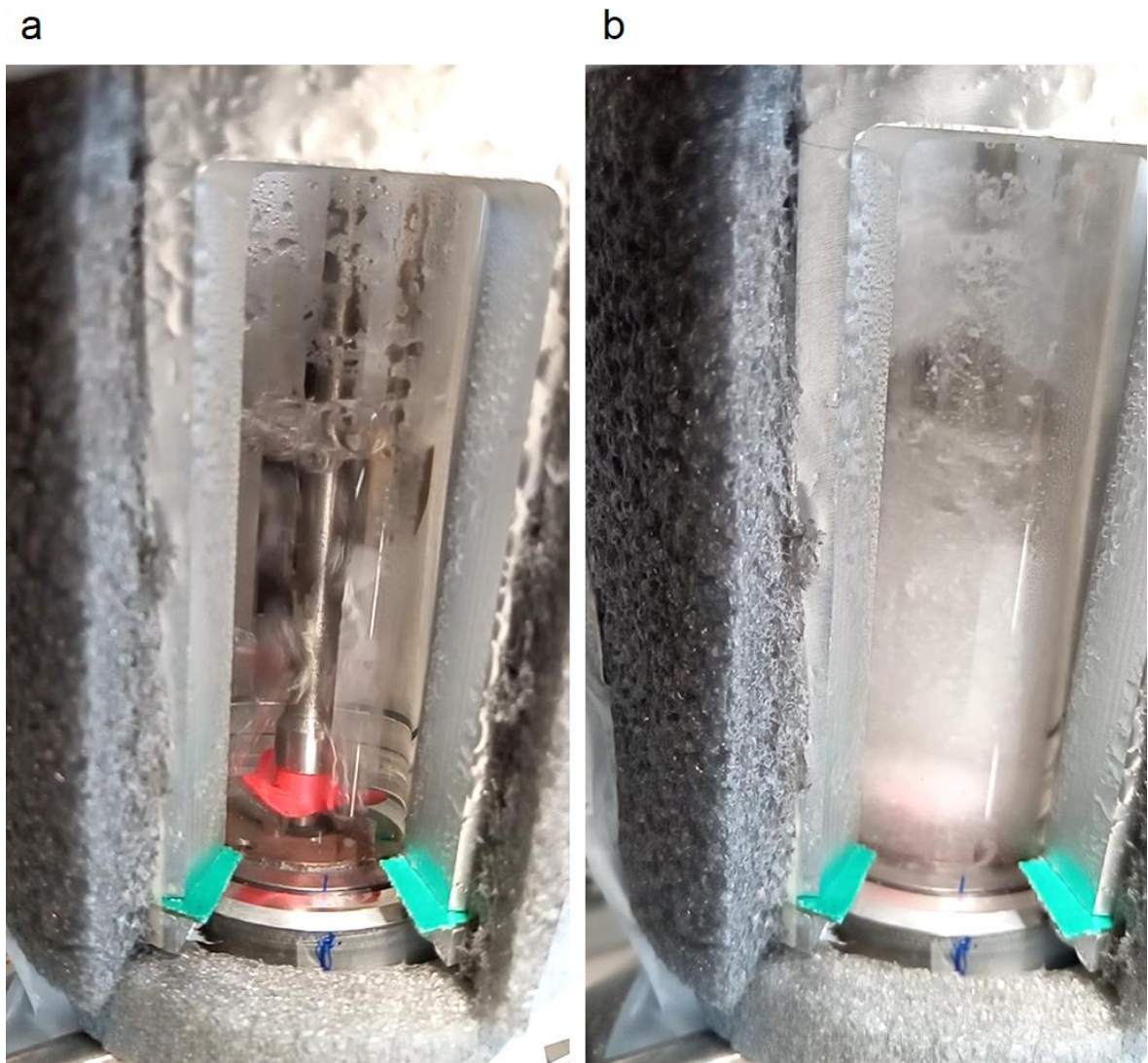


Abbildung 12: Reaktorbild von Versuch 1.1 (Wasser, Rührer, Gasdurchfluss): Bild a ist unmittelbar vor der Gashydratbildung; Bild b ist 0,5 min nach der Gashydratbildung.

5.1.2 Versuch 1.2 (Wasser, Rührer, Gasdurchfluss)

Alle Werte und Daten in diesem Kapitel können aus Abbildung 13 entnommen bzw. aus dieser berechnet werden. Der Kühlmantel wird während des gesamten Versuchs bei 0 °C gehalten. Bei min 177 wird der Druck von 13 bar auf 25 bar erhöht. In Abbildung 14a ist der Reaktor vor der Druckerhöhung zu sehen. Dabei steigt die Reaktortemperatur von 2 °C auf 3 °C. Die Gaseinlasstemperatur sinkt um etwa 2 °C. Unmittelbar danach wird der Rührer zum ersten Mal eingeschaltet (10 s lang). Dadurch steigt die Temperatur kurzfristig von 3 °C auf 6 °C. Am Ende dieses Rührvorgangs kommt es zu einer Gashydratbildung. Die Induktionszeit beträgt in diesem Versuch **0,17 min** (ca. 10 s). In Abbildung 22a ist der Reaktor 1 min nach dem Start der Gashydratbildung zu sehen.

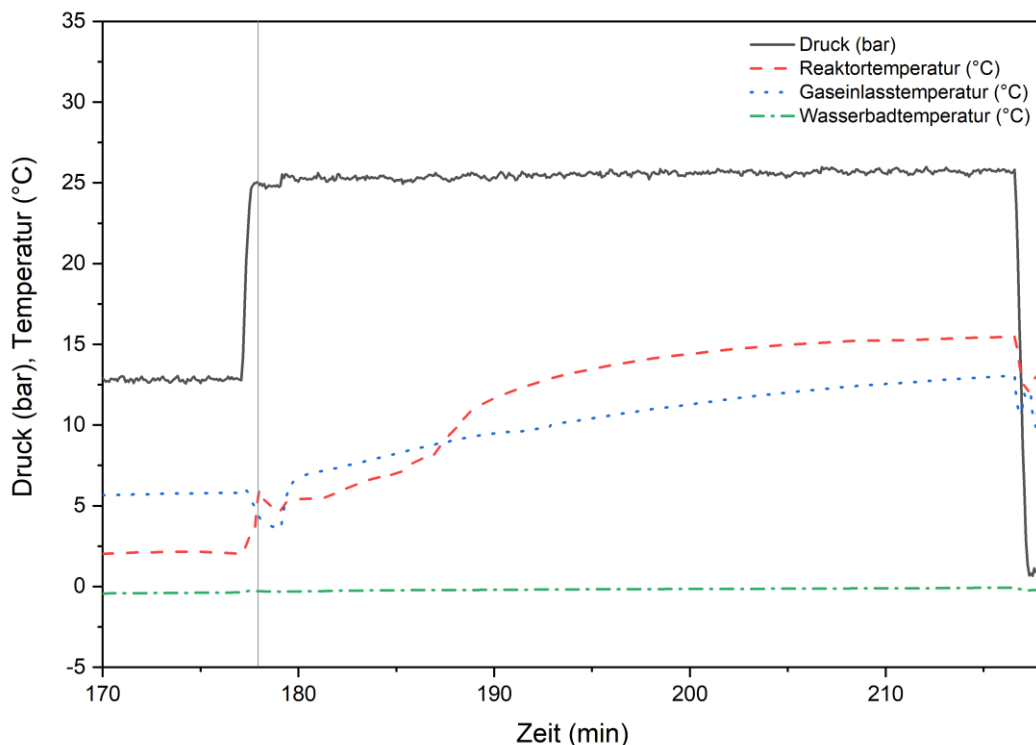


Abbildung 13: Diagramm von Versuch 1.2 (Wasser, Rührer, Gasdurchfluss): Der Startpunkt der Gashydratbildung (Beginn der Wachstumsphase) ist durch eine hellgraue vertikale Linie markiert.

Direkt nach der Bildung der Gashydrate wird das System komplett geschlossen. Dadurch kommt es zu einem leichten Druckanstieg um 0,5 bar. Zusätzlich fällt die Gaseinlasstemperatur um 1 °C ab. 4 min später wird der Kühlmantel auf 15 °C gestellt, um die gebildeten Gashydrate wieder zerfallen zu lassen. Dadurch soll die Menge der Gashydrate direkt nach der Entstehung ermittelt werden. Beim Verlauf der Reaktortemperatur ist zu erkennen, dass bei min 190 diese sehr viel konstanter wird und abflacht. Dies geschieht vermutlich, da ab diesem Zeitpunkt die sichtbaren Gashydrate zerfallen sind. Der Versuch wird 23 min nach dem Erhöhen der Temperatur bei min 217 beendet. Die Reaktortempe-

ratur beträgt zu diesem Zeitpunkt 15 °C, die mittlere Systemtemperatur 12,5 °C. Der Druck erhöht sich von 24,8 bar auf 25,5 bar. Durch Berechnung der Gashydratmenge über die ideale Gasgleichung (siehe Kapitel 4.5) ergibt sich eine Gashydratmenge von 0,05 mmol bzw. ein Volumenverhältnis von 0,07 v/v. Da dieser Wert äußerst klein ist, lässt sich schließen, dass sich zu Beginn der Gashydratbildung noch sehr wenig Gashydrat gebildet haben. Zusätzlich können Druckschwankungen während des Versuchs bei diesen geringen Werten das Ergebnis verzerren.

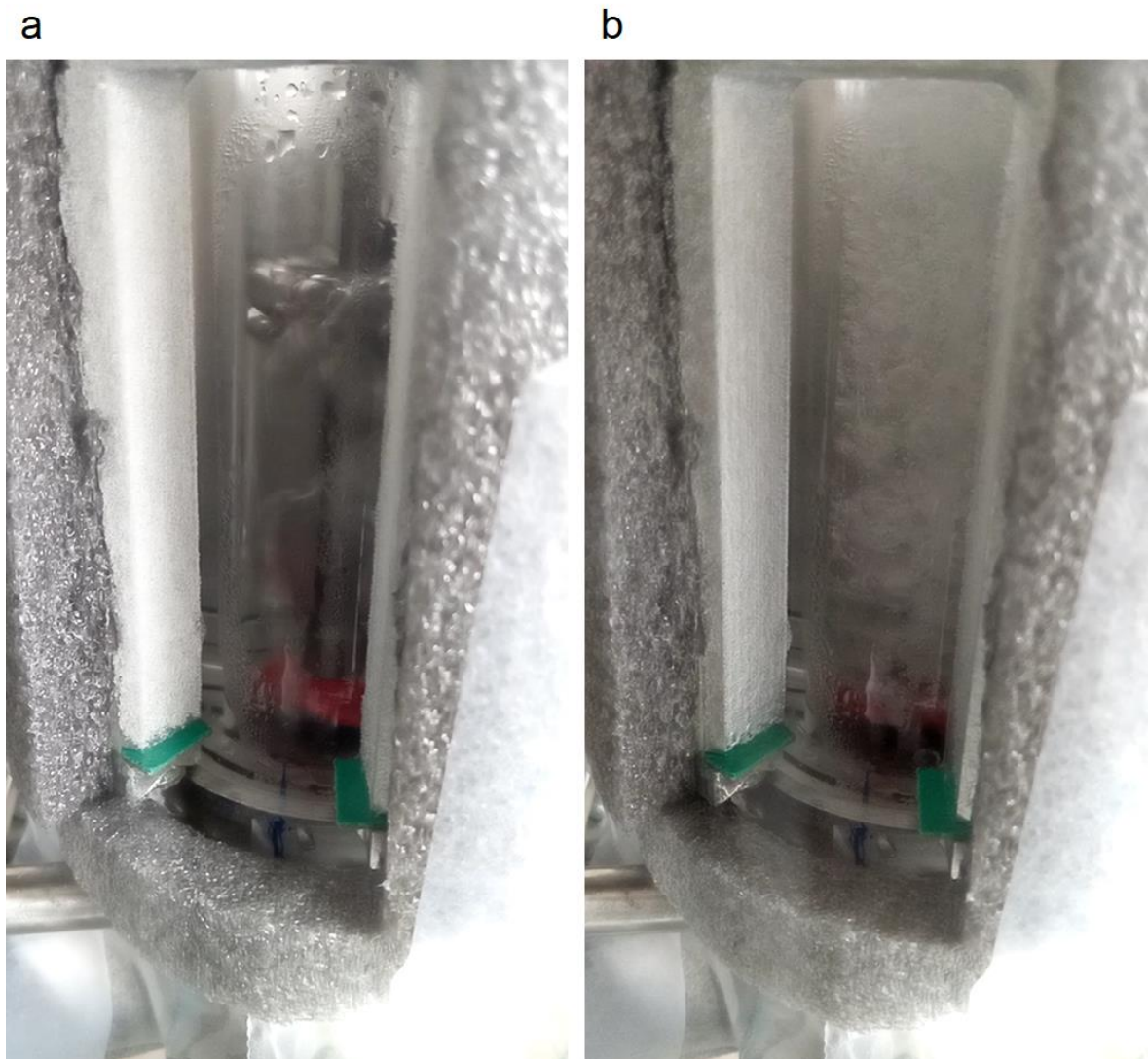


Abbildung 14: Reaktorbild von Versuch 1.2 (Wasser, Rührer, Gasdurchfluss): Bild a ist unmittelbar vor der Gashydratbildung; Bild b ist 1 min nach der Gashydratbildung.

5.1.3 Versuch 1.3 (Wasser, Rührer, Gasdurchfluss)

Alle Werte und Daten in diesem Kapitel können aus Abbildung 15 entnommen bzw. aus dieser berechnet werden. Bei min 115 wird der Druck von 13 bar auf 25 bar erhöht. Dabei steigt die Reaktortemperatur von 2 °C auf 3 °C. 1,5 min danach wird der Rührer zum ersten Mal eingeschaltet (20 s lang). Dadurch steigt die Temperatur kurzfristig von 2,8 °C auf 5,5 °C. Bereits während dieses Rührvorgangs kommt es zu einer Gashydratbildung. Die Induktionszeit beträgt in diesem Versuch **0,17 min** (ca. 10 s). In Abbildung 16a ist der Reaktor 3 min nach dem Start der Gashydratbildung zu sehen.

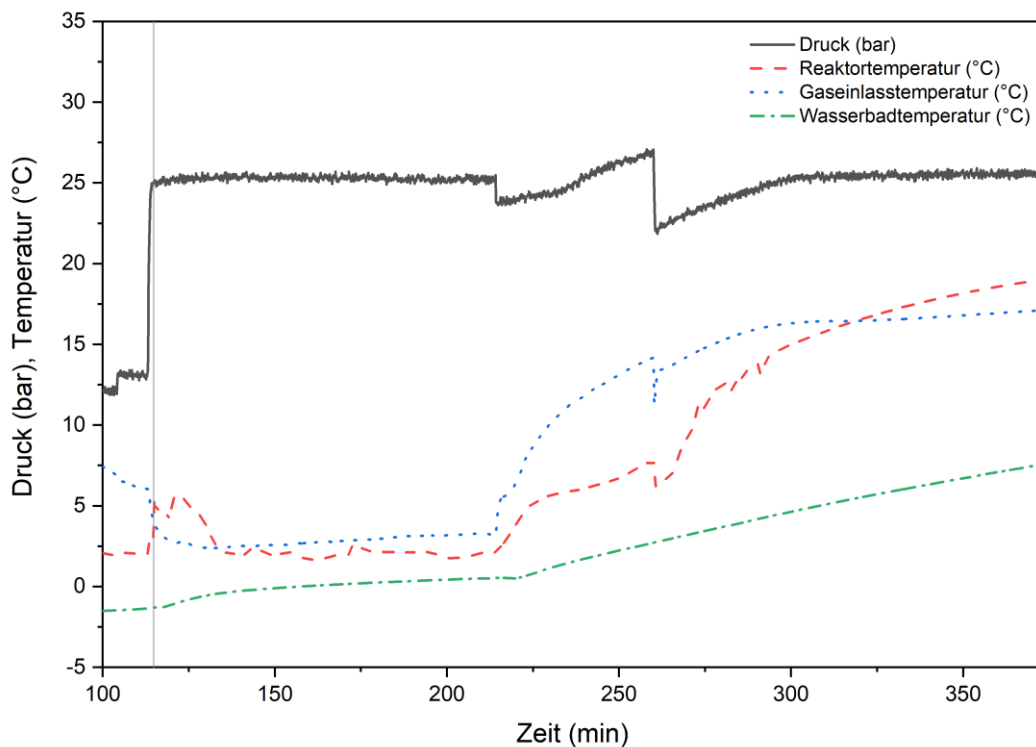


Abbildung 15: Diagramm von Versuch 1.3 (Wasser, Rührer, Gasdurchfluss): Der Startpunkt der Gashydratbildung (Beginn der Wachstumsphase) ist durch eine hellgraue vertikale Linie markiert.

5 min nach dem Rühren kommt es ohne weiteren Einsatz des Rührers zu einem weiteren Temperaturpeak von 4 °C auf 5,5 °C. Dies lässt darauf schließen, dass es bei min 120 zu einem weiteren Schub beim Gashydratwachstum gekommen ist. Der Kühlmantel wird ab min 140 konstant bei 2 °C gehalten. In Abbildung 16b ist der Reaktor 30 min nach dem Start der Gashydratbildung zu sehen. Zwischen der Erhöhung des Drucks von 12,5 auf 25 bar und der Gashydratbildung kommt es zu einer Verringerung bei der Gaseinlasstemperatur. Durch das Schließen des Systems kommt es wiederum zu einer schlagartigen Erhöhung derselben. Dies lässt sich unter anderem durch die Änderung des Gasdurchflusses erklären.

Bei min 215, genau 1 h und 40 min nach Beginn der Gashydratbildung, wird das System geschlossen und die Kühlung des Reaktors ausgeschaltet. Dadurch kommt es zu einem Druckabfall auf 23,5 bar. Mit höher werdender Temperatur erreicht das System einen Druckanstieg, welcher bei min 260 27 bar erreicht. Dieser lässt sich auf den Zerfall der Gashydrate zurückführen. Aus Sicherheitsgründen musste der Systemdruck auf 22 bar reduziert werden. Durch diesen Vorgang entweicht ein Teil des im Gashydrat eingeschlossenen CO₂. Bei min 325 sind die Gashydrate komplett zerfallen. Der Druck erhöht sich nochmals auf 25,5 bar. Die Reaktortemperatur befindet sich bei 17,5 °C, die mittlere Systemtemperatur liegt bei ca. 16,5 °C. Nach dem kompletten Zerfall der Gashydrate bleibt der Druck konstant bei 25,5 bar. Durch Berechnung der Gashydratmenge über die ideale Gasgleichung ergibt sich eine Gashydratmenge von **8,38 mmol** bzw. ein Volumenverhältnis von 12,4 v/v. Das mittlere Volumenverhältnis pro h beträgt **7,4 v/v**.

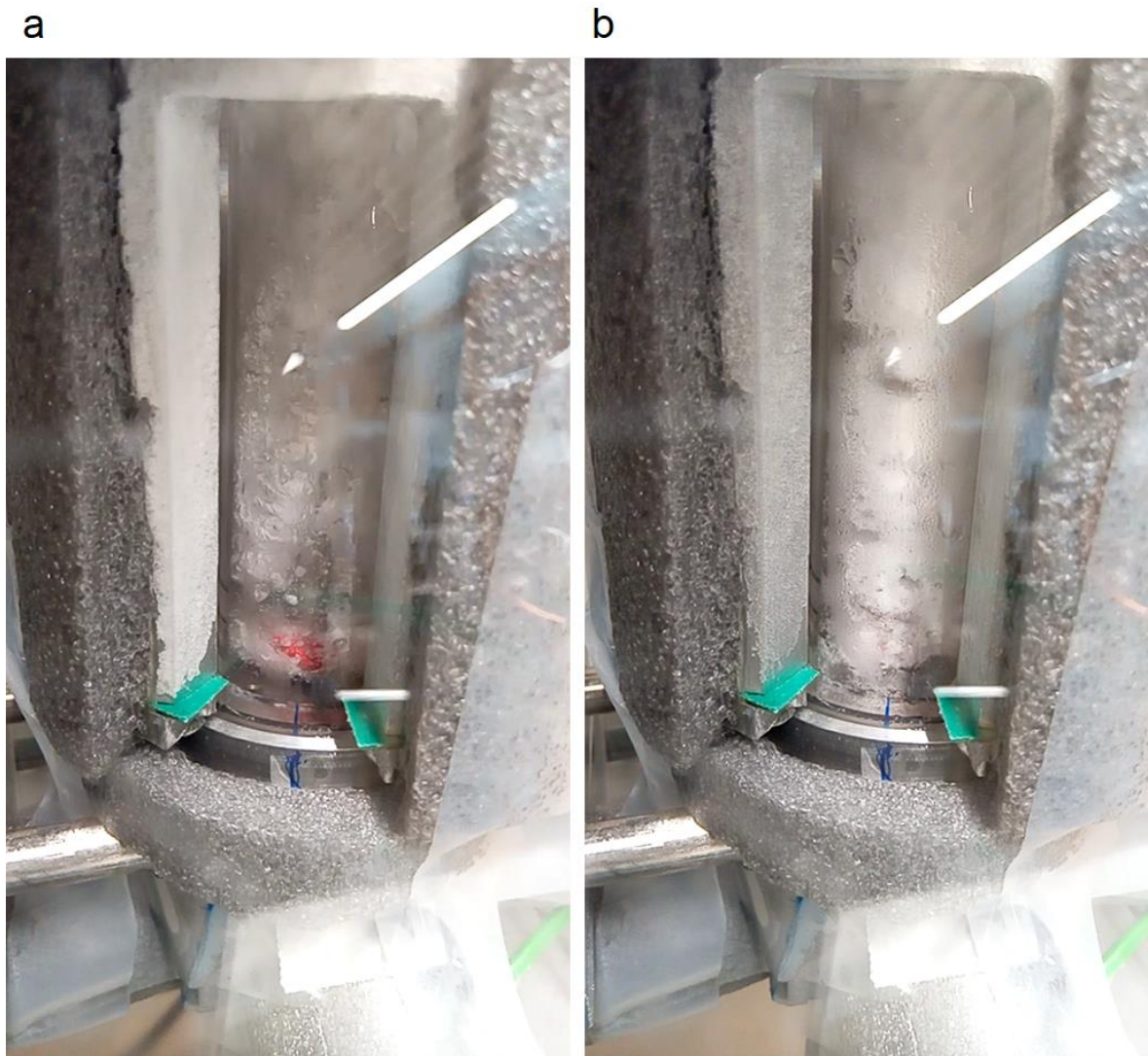


Abbildung 16: Reaktorbild von Versuch 1.3 (Wasser, Rührer, Gasdurchfluss): Bild a ist 3 min nach der Gashydratbildung; Bild b ist 30 min nach der Gashydratbildung.

5.1.4 Versuch 1.4 (Wasser, Rührer, Gasdurchfluss)

Alle Werte und Daten in diesem Kapitel können aus Abbildung 17 entnommen bzw. aus dieser berechnet werden. Bei min 75 wird der Druck von 12,5 bar auf 25 bar erhöht. Dabei steigt die Reaktortemperatur von 2 °C auf 3 °C. 1 min danach wird der Rührer zum ersten Mal eingeschaltet (20 s lang). Dadurch steigt bei min 78 die Temperatur von 2,5 °C auf 6 °C. Während des Rührvorgangs kommt es zu einer Gashydratbildung. Die Induktionszeit beträgt in diesem Versuch **0,08 min** (ca. 5 s). In Abbildung 18a ist der Reaktor 1 min und in Abbildung 18b ist der Reaktor 5 min nach dem Start der Gashydratbildung zu sehen.

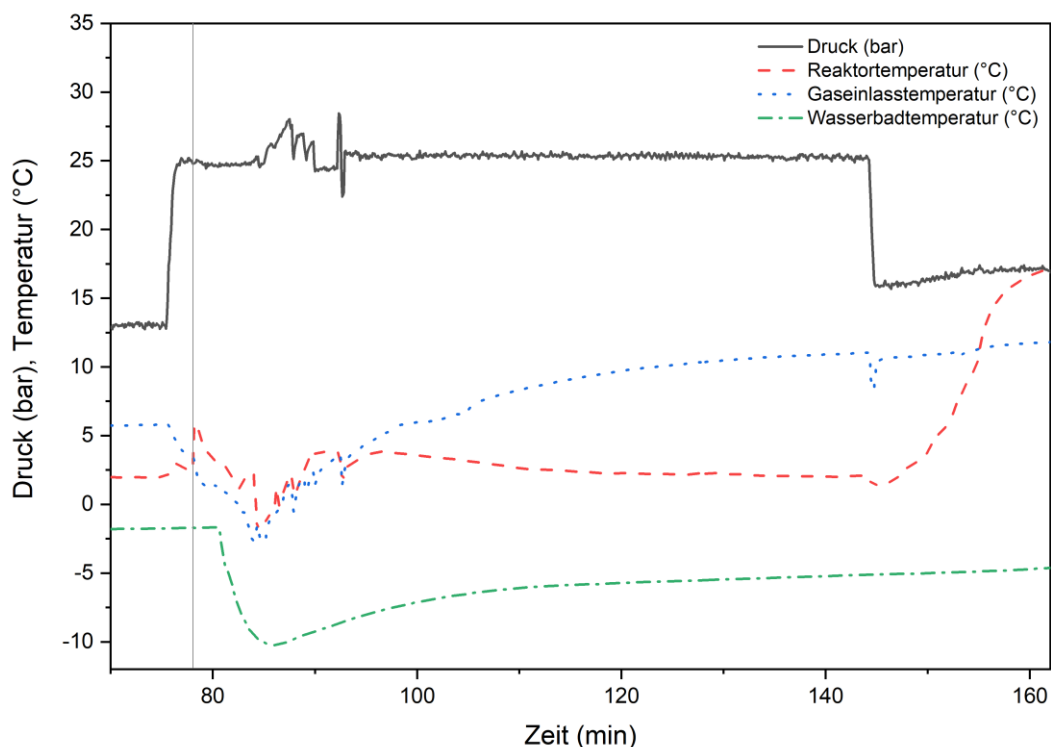


Abbildung 17: Diagramm von Versuch 1.4 (Wasser, Rührer, Gasdurchfluss): Der Startpunkt der Gashydratbildung (Beginn der Wachstumsphase) ist durch eine hellgraue vertikale Linie markiert.

Aufgrund der Verwendung von Flüssig-CO₂ kommt es zwischen min 84 und 92 zu Vereisungen des CO₂ in den Leitungen. Durch diesen Effekt kühlt die Wasserbadtemperatur auf bis zu -10 °C ab. In diesem Bereich kommt es ebenfalls zu einem Aussetzen des Gasdurchflusses, was vor allem durch die Schwankungen beim Druck sowie bei Reaktor- und Gaseinlasstemperatur zu sehen ist. In diesem Zeitraum kommt es zu einem Zerfall und einer teilweisen Neubildung der Gashydrate. Daher wurde bei diesem Versuch keine Gasmenge bzw. kein Volumenverhältnis bestimmt.

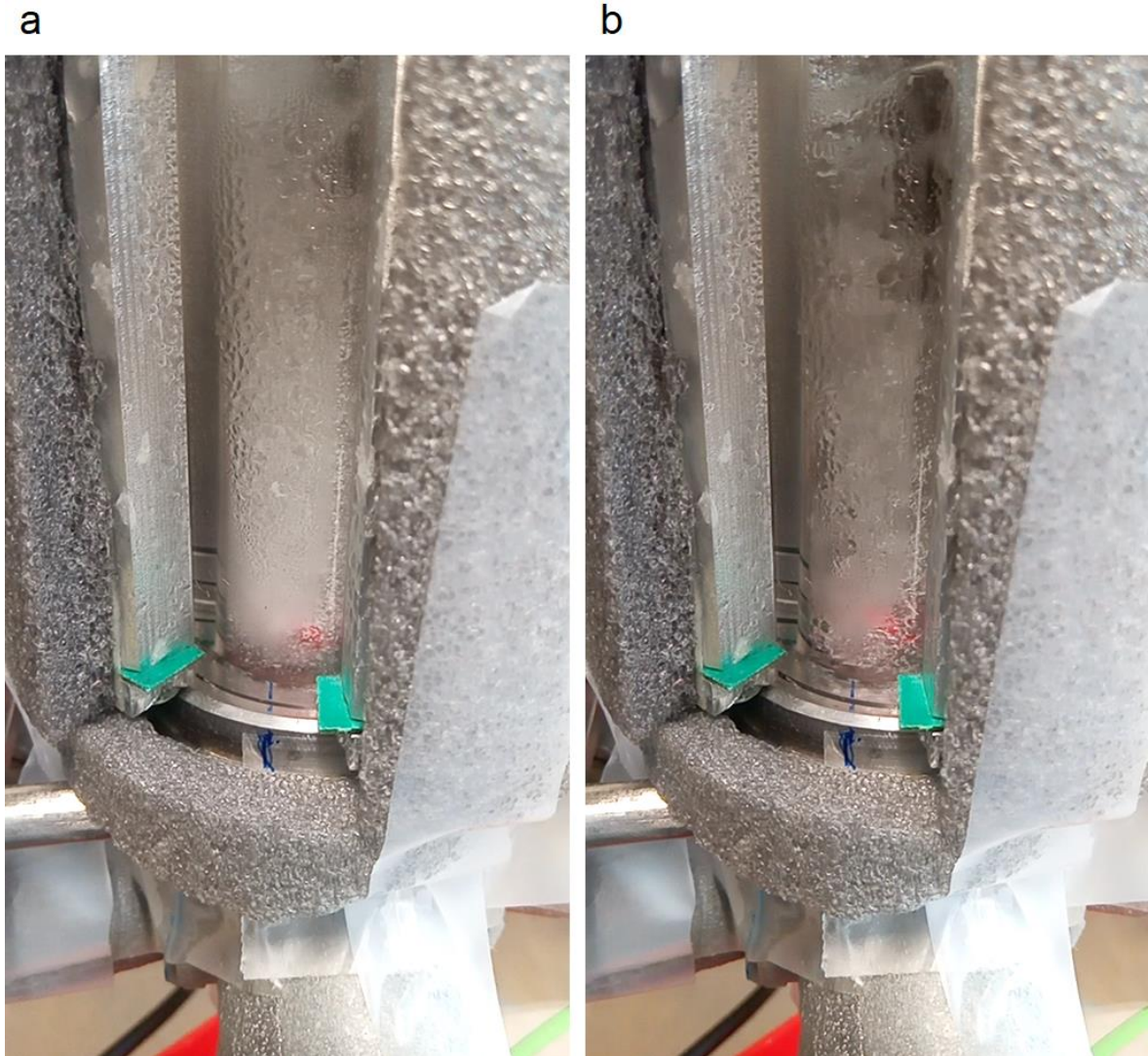


Abbildung 18: Reaktorbild von Versuch 1.4 (Wasser, Rührer, Gasdurchfluss): Bild a ist 1 min nach der Gashydratbildung; Bild b ist 5 min nach der Gashydratbildung.

5.1.5 Versuch 1.5 (Wasser, Rührer, Gasdurchfluss)

Alle Werte und Daten in diesem Kapitel können aus Abbildung 19 entnommen bzw. aus dieser berechnet werden. Bei min 70 wird der Druck von 12,5 bar auf 25 bar erhöht. Dabei steigt die Reaktortemperatur von 2 °C auf 3,2 °C. 1 min danach wird der Rührer zum ersten Mal eingeschaltet (20 s lang). Dadurch steigt die Temperatur um 2,5 °C, welche sich nach 1 min aber wieder auf den Ursprungswert zurücksetzt. Unmittelbar danach beginnt die Gashydratbildung, was zu einer erneuten Erhöhung der Reaktortemperatur von 3,2 °C auf 4,5 °C führt. Die Induktionszeit beträgt in diesem Versuch **1 min**. In Abbildung 20a ist der Reaktor 1 min nach dem Start der Gashydratbildung zu sehen.

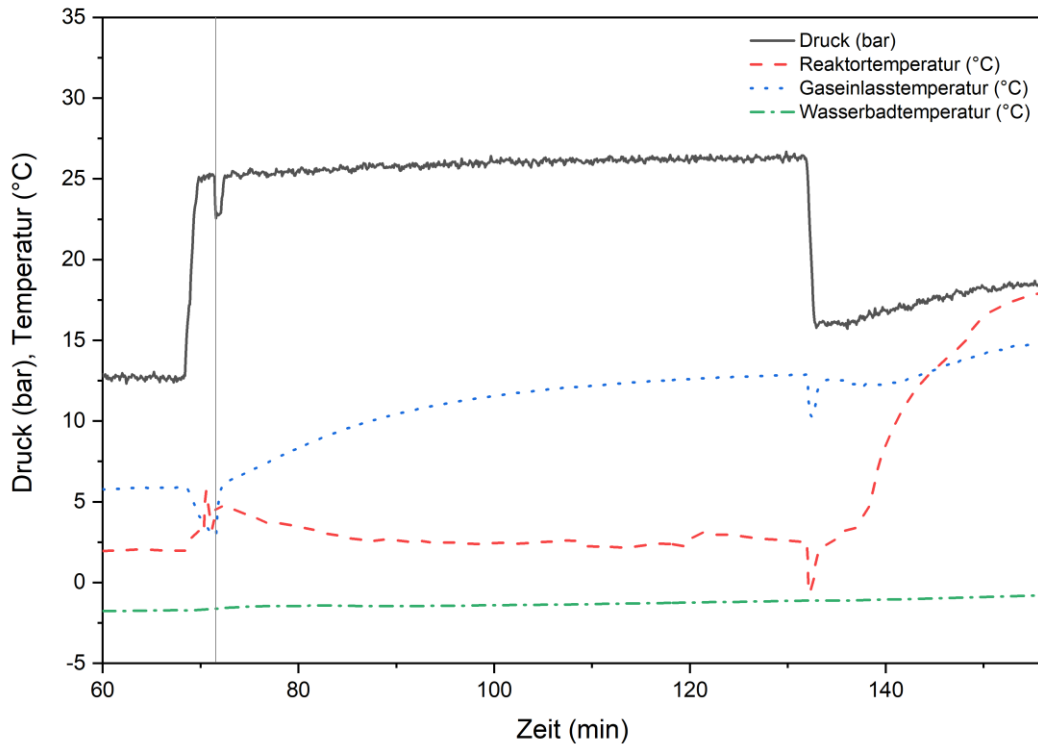


Abbildung 19: Diagramm von Versuch 1.5 (Wasser, Rührer, Gasdurchfluss): Der Startpunkt der Gashydratbildung (Beginn der Wachstumsphase) ist durch eine hellgraue vertikale Linie markiert.

Ab der Gashydratbildung wird der Gasdurchfluss unterbrochen, um das Gashydratwachstum unter Batch-Bedingungen zu testen. Dies führt kurz nach der Gashydratbildung zu einem Druckabfall von 2,5 bar. Zwischen der Erhöhung des Drucks von 12,5 auf 25 bar und der Gashydratbildung kommt es zu einer Verringerung bei der Gaseinlasstemperatur. Durch das Schließen des Systems kommt es wiederum zu einer schlagartigen Erhöhung. Dies lässt sich unter anderem durch die Änderung des Gasdurchflusses erklären.

Bei min 135, genau 1 h nach Beginn der Gashydratbildung, wird der Druck auf 16 bar reduziert. Aufgrund des bereits zuvor geschlossenen Systems kommt es dadurch zu einem kurzen Druck- bzw. Temperaturabfall im Reaktor. Der Kühlmantel wird auf 20 °C gestellt, bis die Gashydrate komplett geschmolzen sind. Die Reaktortemperatur befindet sich nach weiteren 24 min bei 18 °C. Die mittlere Systemtemperatur liegt bei ca. 15,5 °C. Der Druck erhöht sich von 16 auf 18,5 bar. Durch Berechnung der Gashydratmenge über die ideale Gasgleichung ergibt sich eine Gashydratmenge von **2,50 mmol** bzw. ein Volumenverhältnis von **3,7 v/v**.

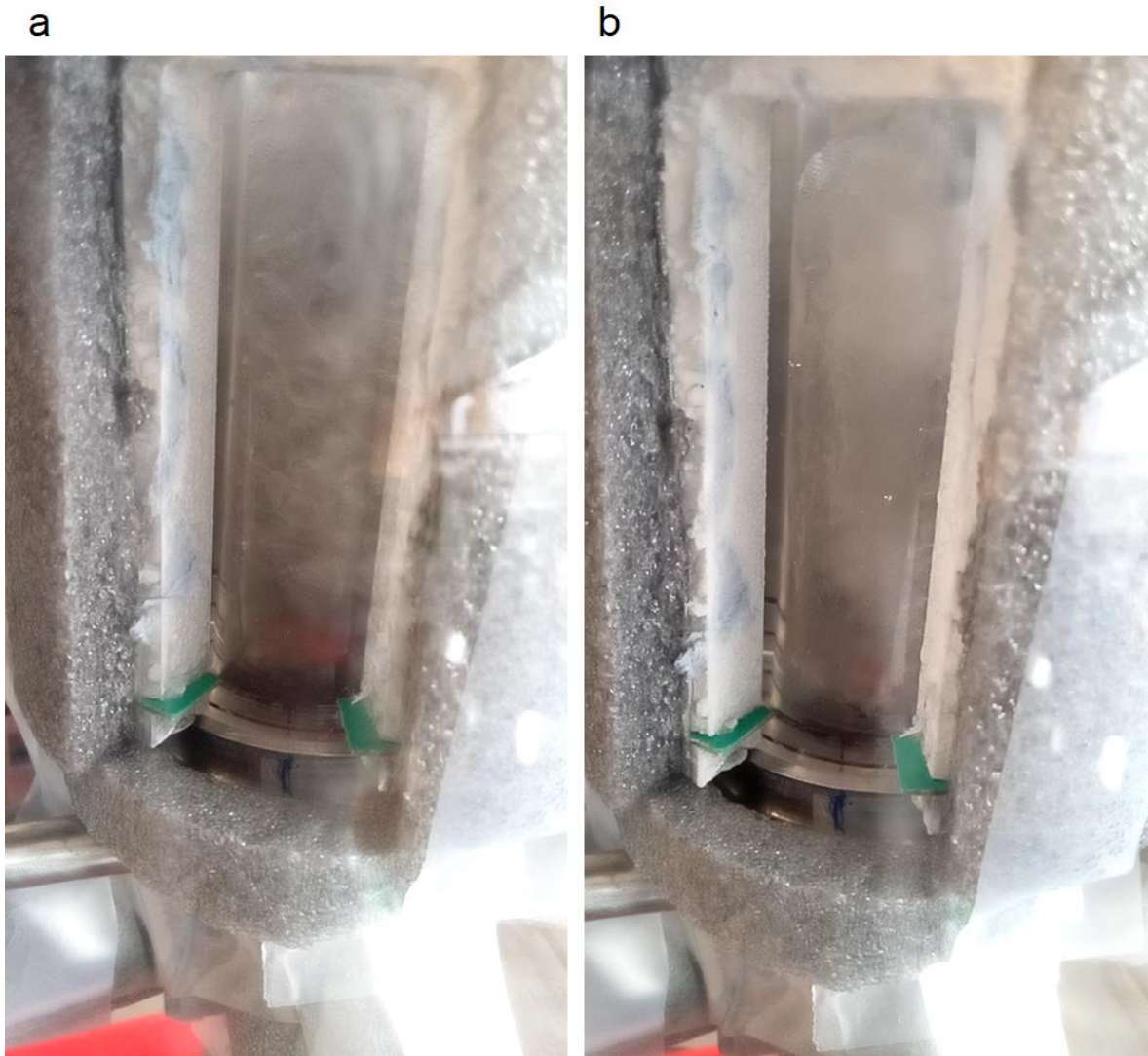


Abbildung 20: Reaktorbild von Versuch 1.5 (Wasser, Rührer, Gashydratbildung): Bild a ist 1 min nach der Gashydratbildung; Bild b ist 60 min nach der Gashydratbildung.

5.1.6 Versuch 1.6 (Wasser, Rührer, Gashydratbildung)

Alle Werte und Daten in diesem Kapitel können aus Abbildung 21 entnommen bzw. aus dieser berechnet werden. Bei min 30 wird der Rührer zum ersten Mal gestartet (20 bis 30 s lang). Die Bedingungen befinden sich zu diesem Zeitpunkt noch außerhalb der CO₂-Hydratbildung (2 °C, 12,5 bar). Daher ist dieser Rührvorgang nur für die Durchmischung zuständig. Die Reaktortemperatur erhöht sich während des Rührens um ca. 5 °C. Nach Einstellen des Drucks auf 25 bar bei min 45 wird zum ersten Mal mit dem Rühren unter Bildungsbedingungen von CO₂-Hydraten (2 °C, 25 bar) begonnen (erster Rührvorgang). Durch die Druckerhöhung fällt die Gaseinlasstemperatur von 5 °C auf 2 °C herab. Dies lässt sich unter anderem durch den höheren Gashydratfluss und der dadurch höheren Menge an gekühltem CO₂ erklären. Der Rührvorgang wird zu Beginn alle 5 min wiederholt

und ab dem dritten Mal Rühren alle 10 min. Die Reaktortemperatur steigt durch das Erhöhen des Drucks von 12,5 bar auf 25 bar um 1 °C und beim Einschalten des Rührers um 3,5 °C. Diese Temperaturerhöhungen sind im Temperaturdiagramm durch Peaks der Reaktortemperatur erkennbar. Die Rührvorgänge 1 bis 5, welche bei 25 bar Druck durchgeführt wurden, führten zu einer Erhöhung der Reaktortemperatur von 2 auf ca. 5 °C.

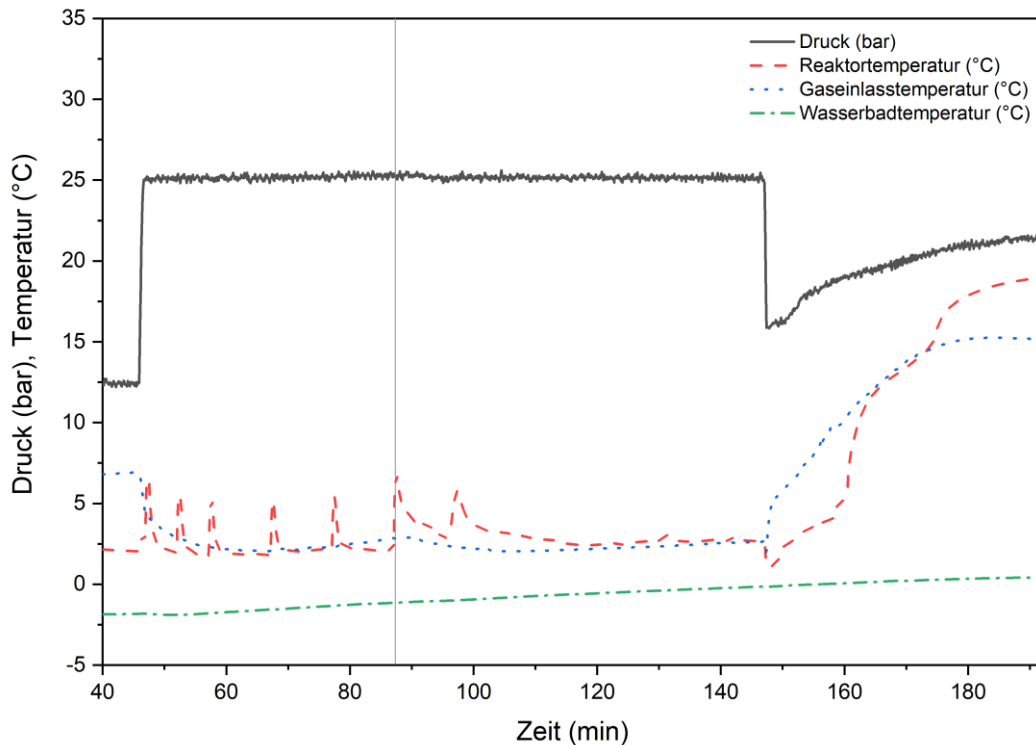


Abbildung 21: Diagramm von Versuch 1.6 (Wasser, Rührer, Gasdurchfluss): Der Startpunkt der Gashydratbildung (Beginn der Wachstumsphase) ist durch eine hellgraue vertikale Linie markiert.

Bei min 85, 40 min nachdem das erste Mal die Bildungsbedingungen erreicht werden, beginnt während des sechsten Rührvorgangs die Gashydratbildung bei einer Reaktortemperatur von 2,1 °C und einem Druck von 25 bar. Die Reaktortemperatur erhöht sich in diesem Rührvorgang um fast 5 °C auf knapp 7 °C. Dies ist um 2 °C mehr als bei den anderen Rührvorgängen unter Bildungsbedingungen. Die Induktionszeit für diesen Versuch beträgt daher **40 min**. In Abbildung 22a ist der Reaktor 1 min nach dem Start der Gashydratbildung zu sehen. 37 min nach Erreichen der 25 bar ist die Kühlung auf 0,6 °C eingestellt. Der achte Peak bei min 95 ist vermutlich auf den schlechter werdenden Wärmeübergang der Gashydrate (Temperatursensor nicht mehr im Wasser) sowie deren Wachstum zu diesem Zeitpunkt zurückzuführen.

Bei min 145, genau 1 h nach Beginn der Gashydratbildung (siehe Abbildung 22b), wird der Druck auf 16 bar reduziert und das System geschlossen. Der Kühlmantel wird auf 20 °C gestellt bis die Gashydrate komplett geschmolzen sind. Die Reaktortemperatur be-

findet sich nach weiteren 38 min bei 19 °C. Die mittlere Systemtemperatur liegt bei ca. 16 °C. Der Druck erhöht sich von 16 auf 21,5 bar. Durch Berechnung der Gashydratmenge über die ideale Gasgleichung ergibt sich eine Gashydratmenge von **6,75 mmol** bzw. ein Volumenverhältnis von **10,1 v/v**.

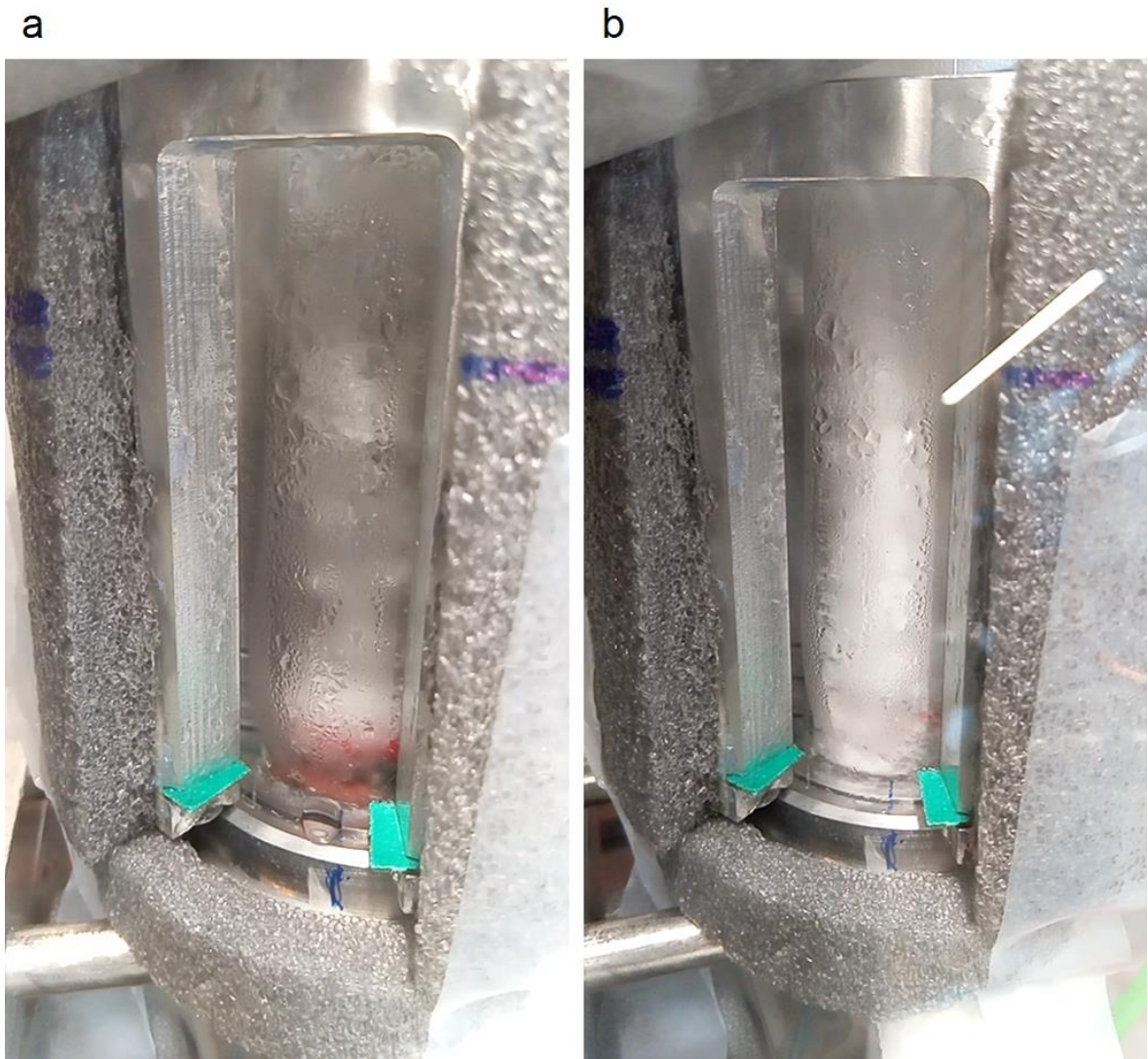


Abbildung 22: Reaktorbild von Versuch 1.6 (Wasser, Rührer, Gasdurchfluss): Bild a ist 1 min nach der Gashydratbildung; Bild b ist 60 min nach der Gashydratbildung.

5.1.7 Versuch 2.1 (Wasser, Rührer, ohne Gasdurchfluss)

Alle Werte und Daten in diesem Kapitel können aus Abbildung 23 entnommen bzw. aus dieser berechnet werden. Der Kühlmantel wird zu Beginn des Versuchs bei ca. 1 °C gehalten. Bei min 100 wird der Druck von 13,5 bar auf 25 bar erhöht. Dabei steigt die Reaktortemperatur von 2 °C auf 4,7 °C. 1 min danach wird der Rührer zum ersten Mal einge-

schalten (20 s lang). Dadurch kommt es zu einer zusätzlichen Erhöhung der Reaktortemperatur auf 9,5 °C. Dieser Effekt lässt sich durch die sehr viel bessere Durchmischung durch den Rührer sowie dessen Wärmeentwicklung erklären. Durch das Fehlen eines Gasdurchflusses ist die Durchmischung vor dem Rührvorgang schlechter als bei Variante 1. Der Druck erhöht sich über die Zeit leicht. Daher wurde dieser bei min 110 von 26 bar auf 25 bar gestellt, was durch die Absenkung des Drucks im Diagramm zu sehen ist.

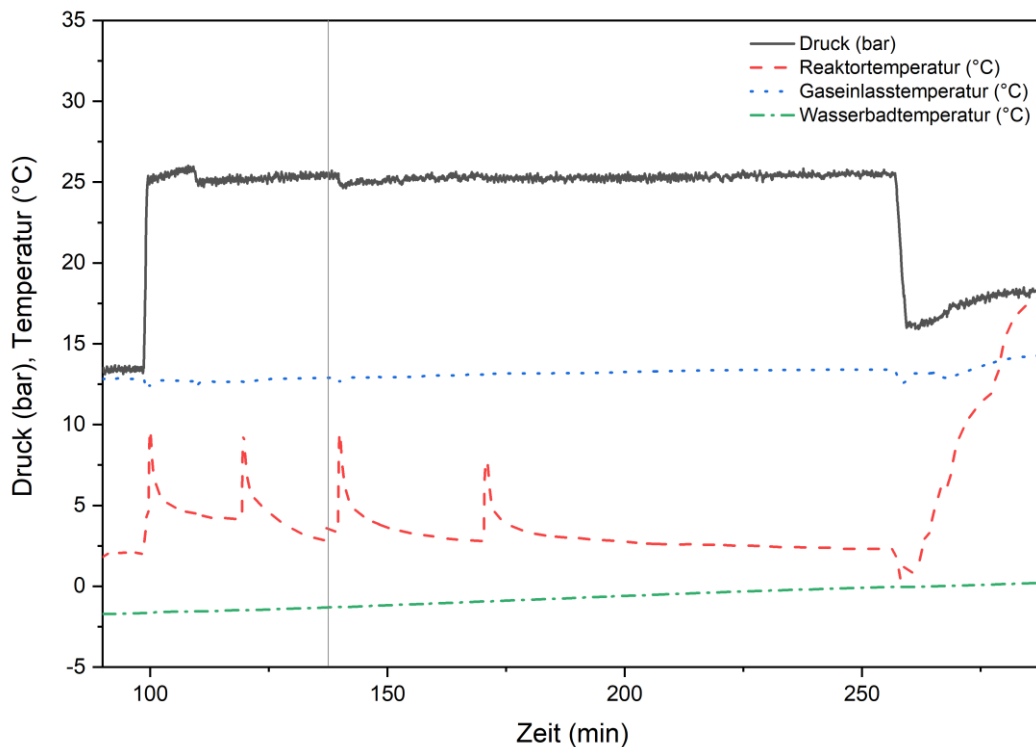


Abbildung 23: Diagramm von Versuch 2.1 (Wasser, Rührer, ohne Gasdurchfluss): Der Startpunkt der Gashydratbildung (Beginn der Wachstumsphase) ist durch eine hellgraue vertikale Linie markiert.

In min 120 wird der zweite Rührvorgang, 20 min nach dem ersten, durchgeführt. Die Reaktortemperatur befindet sich zu diesem Zeitpunkt bei 4 °C und erhöht sich auf 9,5 °C. Da die Kühlung einige Zeit braucht, um die Reaktortemperatur auf 2 °C zu bringen, wird der Kühlmantel nach dem 2. Rührvorgang auf -1 °C gestellt. 37 min nach dem ersten Rührvorgang bilden sich Gashydrate in Form eines „Slurry“. Die Reaktortemperatur erhöht sich von 2,8 °C auf 3,6 °C, was durch einen kleineren Peak bei min 137 erkennbar ist. Somit ist die Induktionszeit in diesem Versuch **37 min**. In Abbildung 24a ist der Reaktor 1 min nach dem Start der Gashydratbildung zu sehen. Bei min 140, 3 min nach dem Start der Gashydratbildung, wird der Druck von 25,5 bar auf 25 bar reduziert und der Rührvorgang ein drittes Mal gestartet. Dies soll die Gashydrate noch besser durchmischen. Die Reaktortemperatur erhöht sich durch den Rührvorgang von 3,3 °C auf 9,5 °C. Die Gaseinlasstemperatur ändert sich minimal beim Reduzieren des Drucks. Bei min 170 wird, 70 min nach dem ersten Rührvorgang, ein vierter Rührvorgang durchgeführt. Dabei erhöht sich

die Reaktortemperatur von 2,8 °C auf 7,8 °C. Der Verlauf der Reaktortemperatur ist nach der Gashydratbildung leicht sinkend konstant. Vermutlich ist der Wärmeübergang des „Gashydratlurrys“ konstanter und besser als jener der Gashydratkristalle der bisherigen Versuche. In Abbildung 24b ist der Reaktor 60 min nach dem Start der Gashydratbildung zu sehen.

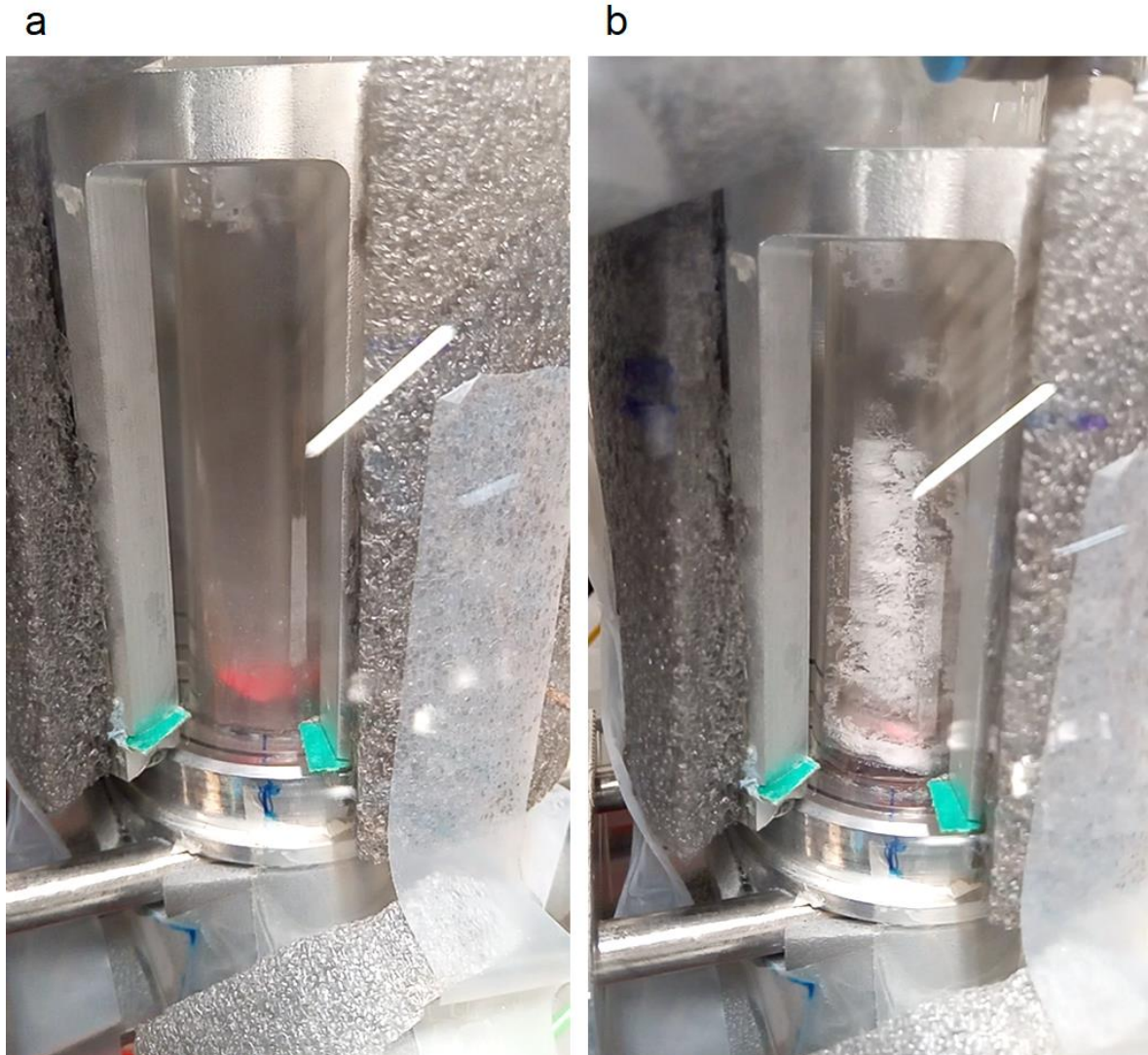


Abbildung 24: Reaktorbild von Versuch 2.1 (Wasser, Rührer, ohne Gasdurchfluss): Bild a ist 1 min nach der Gashydratbildung; Bild b ist 60 min nach der Gashydratbildung.

Bei min 257, genau 2 h nach Beginn der Gashydratbildung, wird der Druck auf 16 bar reduziert und das System geschlossen. Der Kühlmantel wird auf 20 °C gestellt, bis die Gashydrate komplett geschmolzen sind. Die Reaktortemperatur befindet sich nach weiteren 29 min bei 18 °C. Die mittlere Systemtemperatur liegt bei ca. 15 °C. Der Druck erhöht sich von 16 bar auf 18,3 bar. Durch Berechnung der Gashydratmenge über die ideale Gasgleichung ergibt sich eine Gashydratmenge von 2,17 mmol bzw. ein Volumenverhältnis von 3,2 v/v. Durch einen Drucktest wurde ein Verlust von 0,75 bar/h bei einem An-

fangsdruck von 16 bar festgestellt. Mit der Annahme, dass sich die Druckerhöhung von 16 bar auf 19,05 bar erhöht, ergibt sich eine Gashydratmenge von **3,26 mmol** bzw. ein Volumenverhältnis von 4,8 v/v. Das mittlere Volumenverhältnis nach 60 min beträgt **2,4 v/v**.

5.1.8 Versuch 2.2 (Wasser, Rührer, ohne Gasdurchfluss)

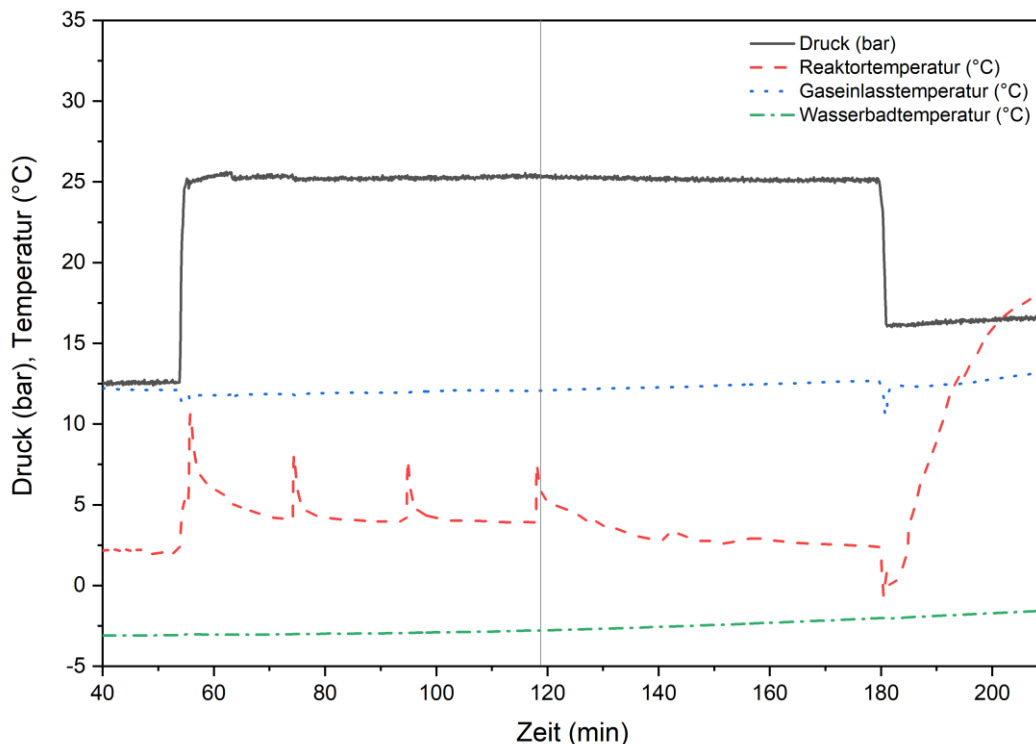


Abbildung 25: Diagramm von Versuch 2.2 (Wasser, Rührer, ohne Gasdurchfluss): Der Startpunkt der Gashydratbildung (Beginn der Wachstumsphase) ist durch eine hellgraue vertikale Linie markiert.

Alle Werte und Daten in diesem Kapitel können aus Abbildung 25 entnommen bzw. aus dieser berechnet werden. Der Kühlmantel wird zu Beginn des Versuchs bei 1 °C gehalten. Bei min 55 wird der Druck von 12,5 bar auf 25 bar erhöht. Dabei steigt die Reaktortemperatur von 2 °C auf 5,2 °C. 1 min danach wird der Rührer zum ersten Mal eingeschalten (15 s lang). Der Rührvorgang wird alle 20 min wiederholt bis sich Gashydrate bilden. Ab dem zweiten Rührvorgang wurde der Rührer 6 s lang eingeschalten. Dadurch kommt es zu einer zusätzlichen Erhöhung der Reaktortemperatur auf 10,5 °C. Dieser Effekt lässt sich durch die sehr viel bessere Durchmischung durch den Rührer sowie dessen Wärmeentwicklung erklären. Durch das Fehlen eines Gasdurchflusses ist die Durchmischung vor dem Rührvorgang schlechter als bei Variante 1. Da die Kühlung einige Zeit braucht, um

die Reaktortemperatur auf 2 °C zu bringen, wird der Kühlmantel nach dem ersten Rührvorgang auf 0 °C gestellt. Der Druck erhöht sich leicht über die Zeit. Daher wurde dieser bei min 63 von 25,5 bar auf 25 bar gestellt, was durch die Absenkung des Drucks und der Gaseinlasstemperatur im Diagramm zu sehen ist.

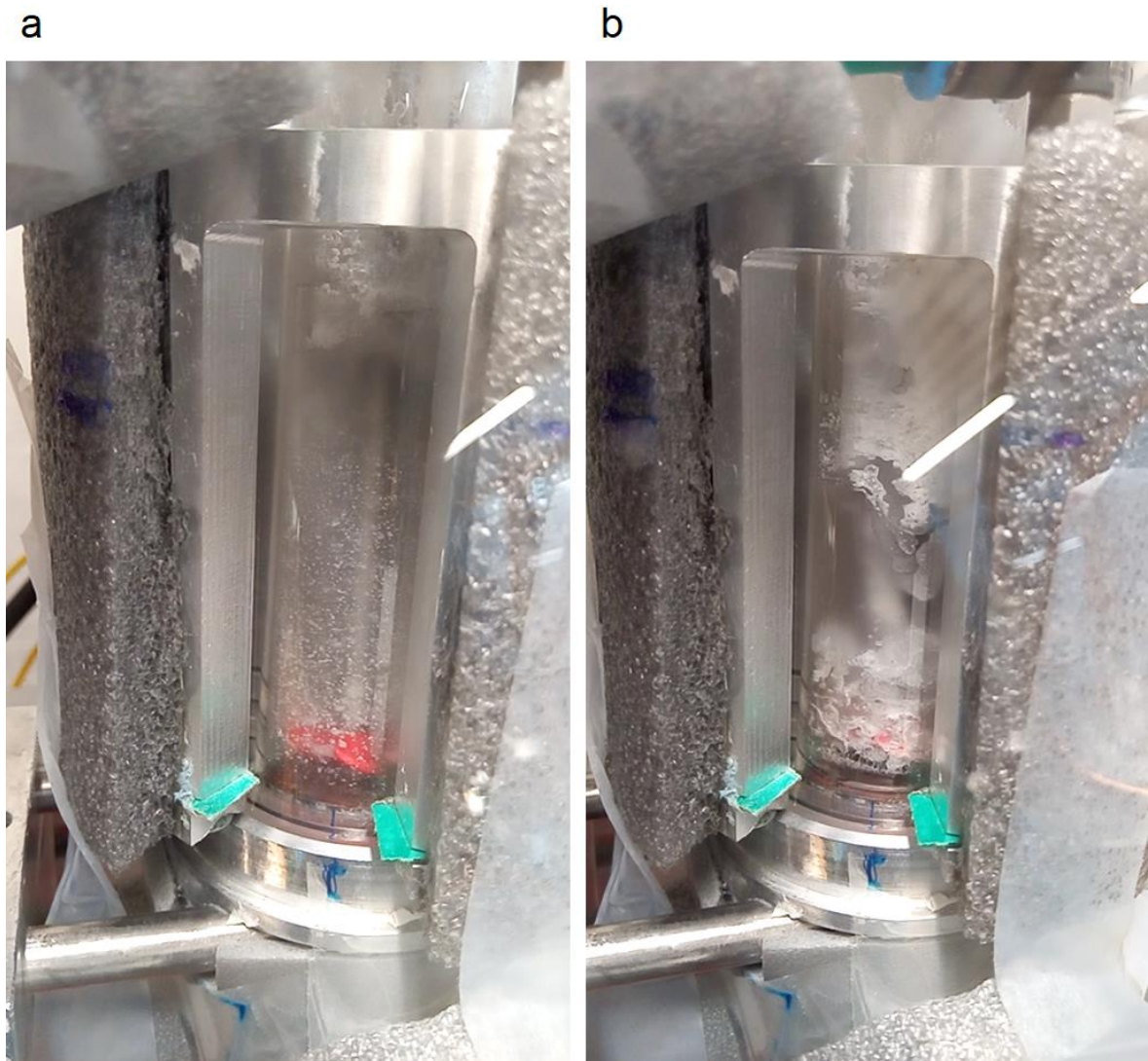


Abbildung 26: Reaktorbild von Versuch 2.2 (Wasser, Rührer, ohne Gasdurchfluss): Bild a ist 1 min nach der Gashydratbildung; Bild b ist 60 min nach der Gashydratbildung.

Vor dem zweiten, dritten und vierten Rührvorgang befindet sich die Reaktortemperatur bei 4 °C und erhöht sich nach diesem auf 8 °C. Nach dem vierten Rührvorgang (min 118), 63 min nach dem ersten, bilden sich Gashydrate in Form eines „Slurry“. Die Dauer dieses Rührvorgangs beträgt 6 s und damit nur ein Drittel der Dauer in Versuch 2.1 Die Reaktortemperatur sinkt bei min 120 nicht wie bei den anderen Rührvorgängen auf 4 °C, sondern nur auf 5,3 °C. Dies lässt darauf schließen, dass es durch die Gashydratbildung zu einer leichten Temperaturerhöhung in diesem Bereich kommt. Somit ist die Induktionszeit in diesem Versuch **63 min**. Nach der Gashydratbildung wurde der Rührer nicht mehr einge-

schaltet. In Abbildung 26a ist der Reaktor 1 min nach dem Start der Gashydratbildung zu sehen. Der Verlauf der Reaktortemperatur ist nach der Gashydratbildung konstant sinkend. Bei min 128 und 142 kommt es zu einer kurzen Erhöhung der Reaktortemperatur um 0,2 °C bzw. 0,6 °C. Vermutlich kam es hier zu einer schubweisen Erhöhung der Gashydrate.

Bei min 180, genau 1 h nach Beginn der Gashydratbildung (siehe Abbildung 26b), wird der Druck auf 16 bar reduziert. Dadurch verringert sich die Reaktor- und die Gaseinlass-temperatur um 2 °C. Der Kühlmantel wird auf 20 °C gestellt bis die Gashydrate komplett geschmolzen sind. Die Reaktortemperatur befindet sich nach weiteren 28 min bei 18 °C. Die mittlere Systemtemperatur liegt bei ca. 14,5 °C. Der Druck erhöht sich von 16 bar auf 16,6 bar. Durch Berechnung der Gashydratmenge über die ideale Gasgleichung ergibt sich eine Gashydratmenge von -0,37 mmol. Der negative Wert lässt sich vermutlich zum einen durch den leichten Druckabfall zwischen min 120 bis 180 (0,3 bar) erklären, welcher ab min 180 ebenfalls stattfand. Zum anderen kam es nach der Erstbildung der Gashydrate vermutlich zu einem sehr geringen Wachstum. Durch einen Drucktest wurde ein Verlust von 0,75 bar/h bei einem Anfangsdruck von 16 bar festgestellt. Mit der Annahme, dass sich die der Druck von 16 bar auf 17,35 bar erhöht, ergibt sich eine Gashydratmenge von **0,73 mmol** bzw. ein Volumenverhältnis von **1,1 v/v**.

5.1.9 Versuch 3 (Wasser, ohne Rührer, Gasdurchfluss)

Alle Werte und Daten in diesem Kapitel können aus Abbildung 27 entnommen bzw. aus dieser berechnet werden. Der Kühlmantel wird zu Beginn des Versuchs bei 1 °C gehalten. Bis min 110 wird das System auf 12,5 bar Druck und eine Reaktortemperatur von 2 °C gebracht. Nach dem Einstellen des Drucks auf 25 bar kommt es zu einer kurzzeitigen Erhöhung der Reaktortemperatur auf 3 °C. Bei min 330 beginnt **220 min** (3,7 h) nach Erreichen der 25 bar Druck und einer Reaktortemperatur von 2 °C die Gashydratbildung. Die Temperaturerhöhung bei der Gashydratbildung beträgt 2,4 °C, was bei min 330 erkennbar ist. Zwischen min 110 und 330 sind der Druck und sämtliche Temperaturen konstant. Ab der Gashydratbildung befindet sich der Temperatursensor nicht mehr in flüssigem Wasser. Daher wird die Einstellung der Reaktortemperatur über den Kühlmantel sehr träge. Die Schwankungen der Reaktortemperatur zwischen min 330 und 390 sind eine Folge davon. In Abbildung 28a ist der Reaktor 1 min nach dem Start der Gashydratbildung zu sehen.

Bei min 390, genau 1 h nach Beginn der Gashydratbildung (siehe Abbildung 28b), wird der Druck auf 16 bar reduziert und das System geschlossen. Der Kühlmantel wird auf 20 °C gestellt, bis die Gashydrate komplett geschmolzen sind. Die Reaktortemperatur befindet sich nach weiteren 34 min bei 18 °C. Die mittlere Systemtemperatur liegt bei ca. 15,5 °C. Der Druck erhöht sich von 16 auf 20 bar. Durch Berechnung der Gashydratmenge über die ideale Gasgleichung ergibt sich eine Gashydratmenge von **4,64 mmol** bzw. ein Volumenverhältnis von **6,9 v/v**.

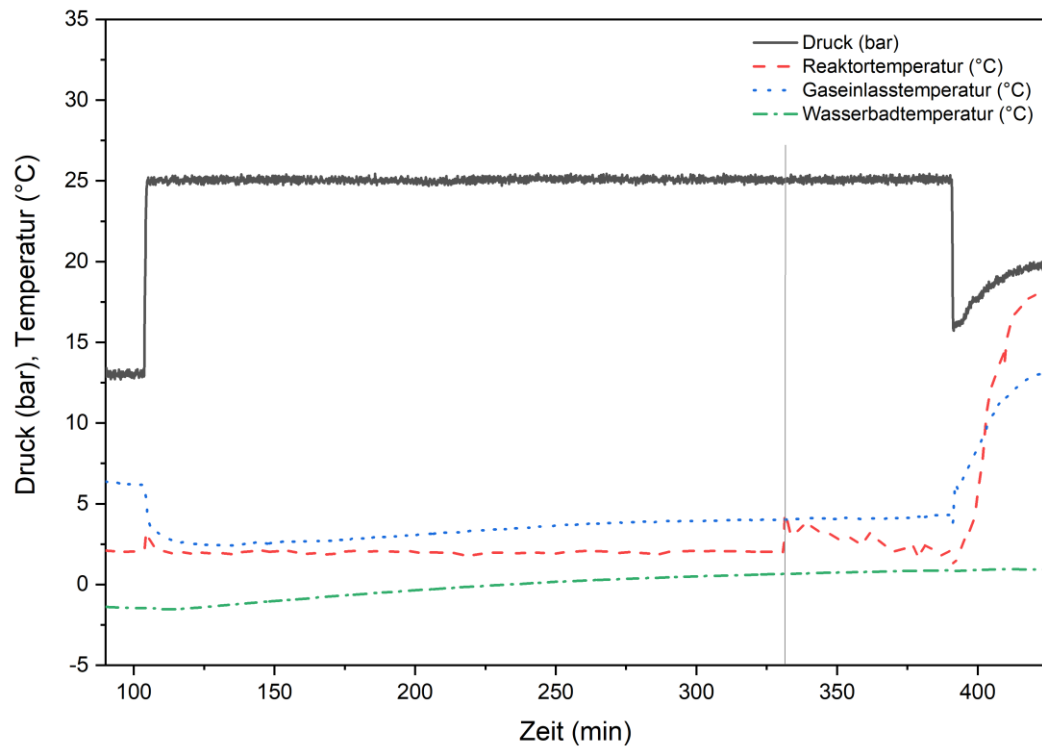


Abbildung 27: Diagramm von Versuch 3 (Wasser, ohne Rührer, Gasdurchfluss): Der Startpunkt der Gashydratbildung (Beginn der Wachstumsphase) ist durch eine hellgraue vertikale Linie markiert.

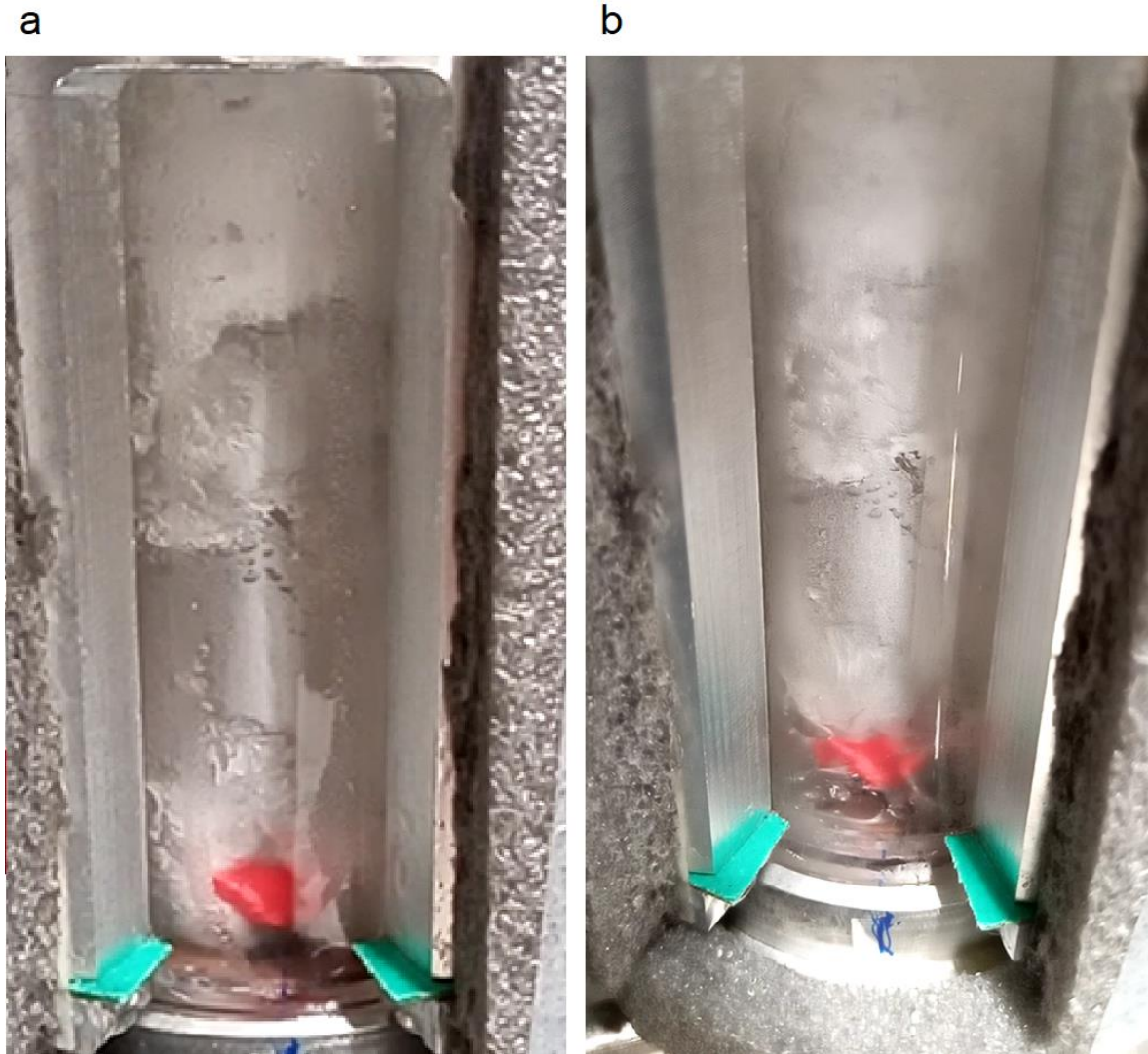


Abbildung 28: Reaktorbild von Versuch 3 (Wasser, Rührer, Gasdurchfluss): Bild a ist 12 min nach der Gashydratbildung; Bild b ist 60 min nach der Gashydratbildung.

5.1.10 Versuch 4 (Wasser, ohne Rührer, ohne Gasdurchfluss)

Alle Werte und Daten in diesem Kapitel können aus Abbildung 29 entnommen bzw. aus dieser berechnet werden. Bis min 115 wird das System auf 12,5 bar Druck und eine Reaktortemperatur von 2 °C gebracht. Nach dem Einstellen des Drucks auf 25 bar kommt es zu einer kurzzeitigen Erhöhung der Reaktortemperatur auf 4 °C. Aufgrund eines leichten konstanten Druckanstiegs über die Zeit wurde der Systemdruck bei min 190 und 285 von 25,8 bar auf 25 bar gesenkt. Dadurch kam es bei der Reaktortemperatur zu einer kurzzeitigen Erhöhung um 0,5 °C. In den ersten 4 h nachdem der Druck auf 25 bar erhöht wurde, bildeten sich keine Gashydrate.

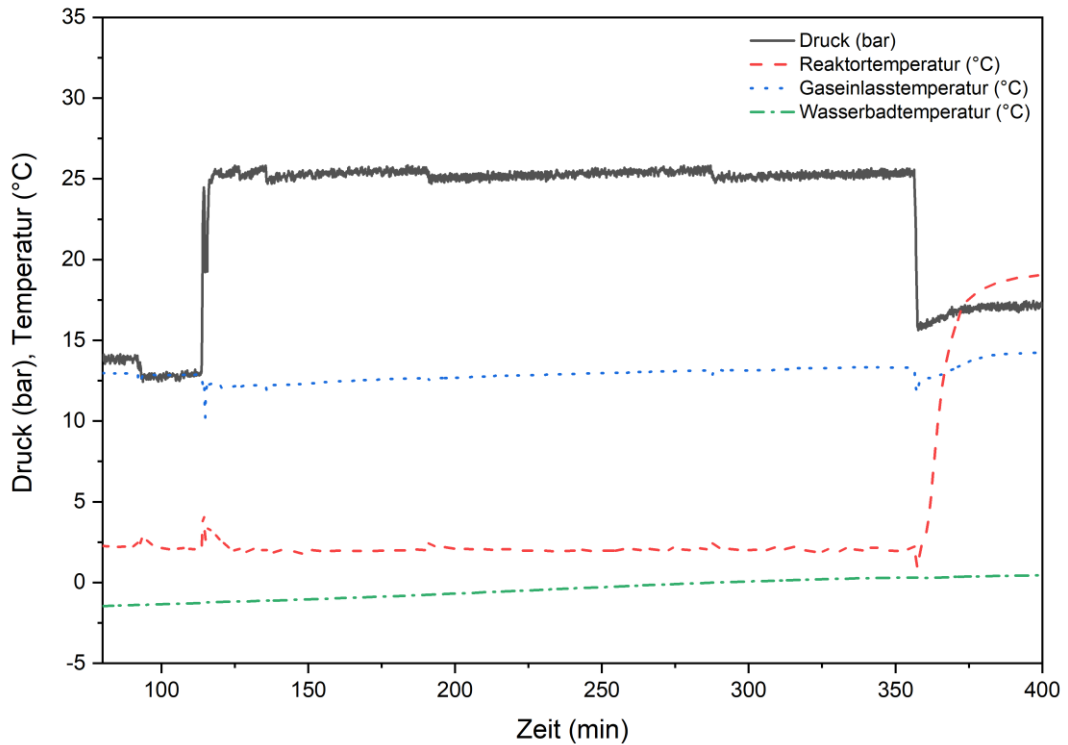


Abbildung 29: Diagramm von Versuch 4 (Wasser, ohne Rührer, ohne Gasdurchfluss)

Bei min 355, 4 h nach Beginn des Versuchs, wird die Reaktortemperatur erhöht, um den Druckanstieg mit den Versuchen, bei denen eine Gashydratbildung stattfand, zu vergleichen. Daher wird zuerst der Druck auf 16 bar reduziert und das System geschlossen. Die Reaktortemperatur verringert sich dadurch kurz um 1 °C. Der Kühlmantel wird auf 20 °C gestellt, bis die Reaktortemperatur nach 29 min 19 °C beträgt. Die mittlere Systemtemperatur liegt bei ca. 16 °C. Der Druck erhöht sich von 16 auf 17 bar. Da es hier immer wieder zu Druckerhöhungen während des Versuchs kommt, wurde kein Druckverlust berücksichtigt. Durch Berechnung der Gashydratmenge über die ideale Gasgleichung würde sich eine Gashydratmenge von 0,02 mmol bzw. ein Volumenverhältnis von 0,03 v/v ergeben. Dieser Wert ist jedoch vernachlässigbar klein und vermutlich auf die geringen Druckschwankungen während des Versuchs zurückzuführen.

5.2 Versuch mit *Dry Water*

Anstelle von Wasser wird für einen Versuch *Dry Water* verwendet. Das für diesen Versuch produzierte *Dry Water* (95 % Wasser, 5 % Kieselsäure) hatte nach der Entstehung ca. das doppelte spezifische Volumen von destilliertem Wasser. Für den Versuch wurde dasselbe Volumen wie in den vorangehenden Versuchen verwendet (ca. 15 ml), um den-

selben Füllstand zu erreichen, wodurch sich die Menge an Wasser für den Versuch mit *Dry Water* halbiert.

5.2.1 Versuch 5 (*Dry Water*, ohne Rührer, Gasdurchfluss)

Dieser Versuch wurde, mit Ausnahme der Verwendung von *Dry Water* anstelle von Wasser, wie Versuch 3 in Kapitel 5.1.9 durchgeführt.

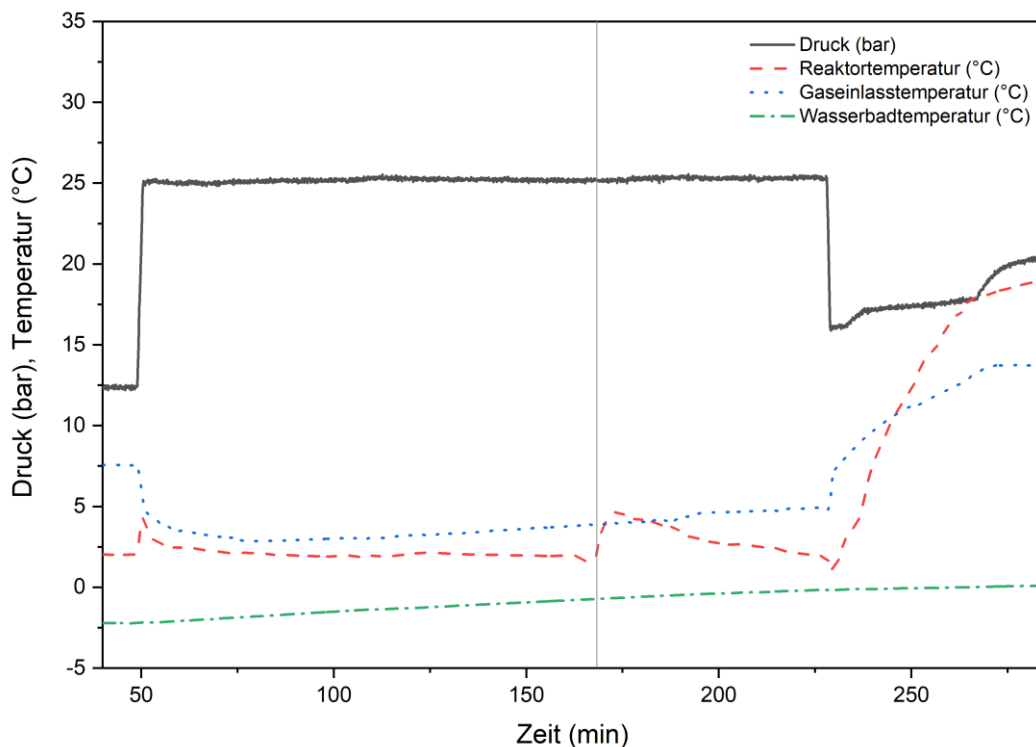


Abbildung 30: Diagramm von Versuch 5 (*Dry Water*, ohne Rührer, Gasdurchfluss): Der Startpunkt der Gashydratbildung (Beginn der Wachstumsphase) ist durch eine hellgraue vertikale Linie markiert.

Alle Werte und Daten in diesem Kapitel können aus Abbildung 30 entnommen bzw. aus dieser berechnet werden. Der Kühlmantel wird zu Beginn des Versuchs bei 1 °C gehalten. Bis min 49 wird das System auf 12,5 bar Druck und eine Reaktortemperatur von 2 °C gebracht. Nach dem Einstellen des Drucks auf 25 bar kommt es zu einer kurzzeitigen Erhöhung der Reaktortemperatur auf 4 °C. In Abbildung 31a ist der Reaktor unmittelbar vor dem Start der Gashydratbildung zu sehen. Bei min 169 beginnt **120 min** (2 h) nach Erreichen der 25 bar Druck und einer Reaktortemperatur von 1,8 °C die Gashydratbildung. Die Temperaturerhöhung bei der Gashydratbildung beträgt 2,8 °C, welche bei min 175 erkennbar ist. Anschließend wurde der Kühlmantel auf 0 °C gestellt. In Abbildung 31a ist der Reaktor 1 min nach dem Start der Gashydratbildung zu sehen. Zwischen min 55 und 169

sind der Druck und sämtliche Temperaturen konstant. Ab der Gashydratbildung sinkt die Reaktortemperatur über die Zeit auf 2 °C. Die Einstellung der Reaktortemperatur über den Kühlmantel ist aufgrund der Verwendung von *Dry Water* schwieriger als mit Wasser.

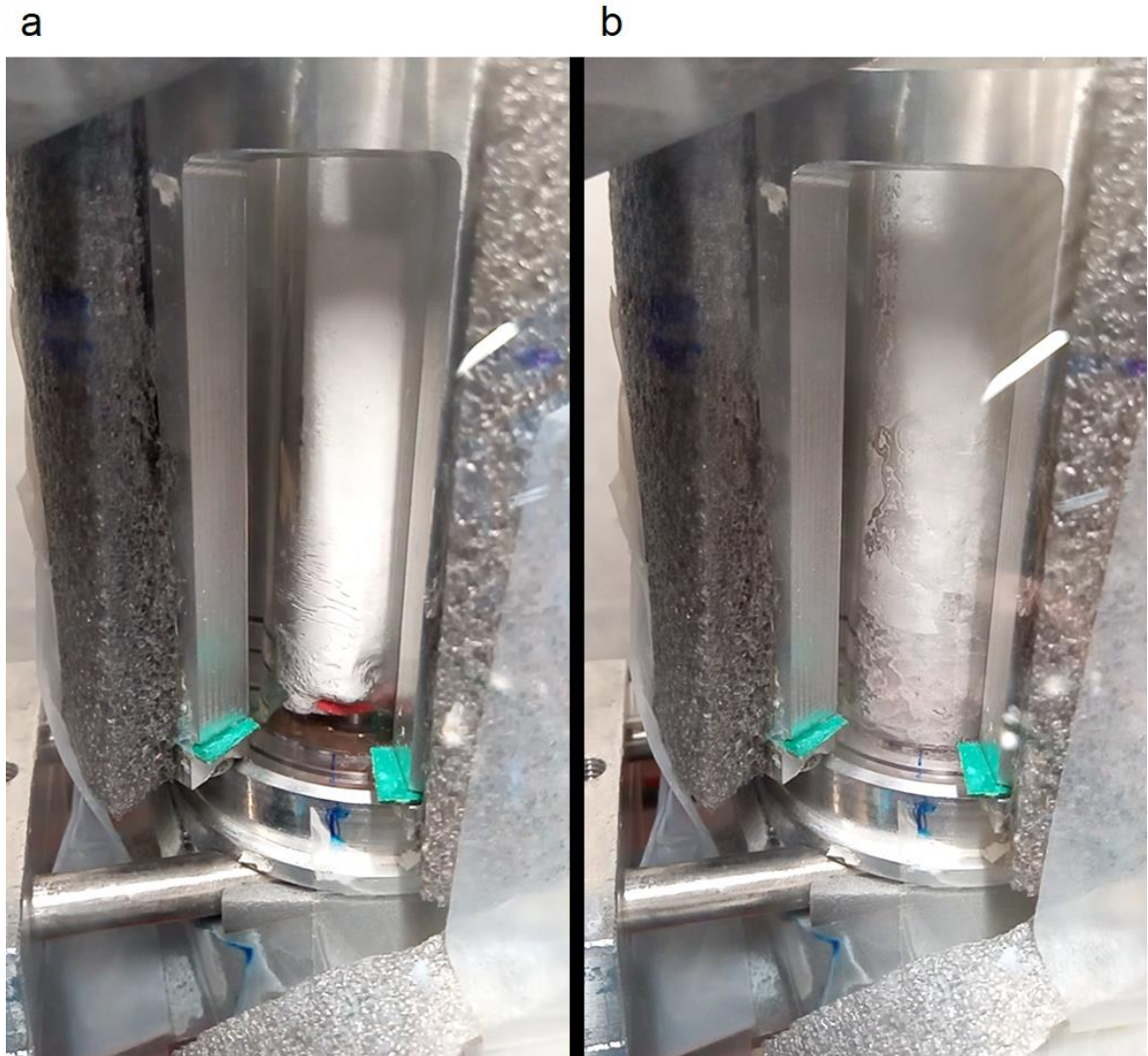


Abbildung 31: Reaktorbild von Versuch 5 (*Dry Water*, ohne Rührer, Gasdurchfluss): Bild a ist unmittelbar vor der Gashydratbildung; Bild b ist 60 min nach der Gashydratbildung.

Bei min 230, genau 1 h nach Beginn der Gashydratbildung (siehe Abbildung 31b), wird der Druck auf 16 bar reduziert und das System geschlossen. Der Kühlmantel wird auf 20 °C gestellt, bis die Gashydrate komplett geschmolzen sind. Der Zerfall der Gashydrate hatte zwei Sprünge im Druckverlauf zufolge, was durch Druckerhöhungen bei min 240 und 270 zu erkennen ist. Grund für die stufenweise Druckerhöhung ist der unregelmäßige Zerfall der Gashydrate. Die Reaktortemperatur befindet sich nach weiteren 54 min bei 19 °C. Die mittlere Systemtemperatur liegt bei ca. 15,5 °C. Der Druck erhöht sich von 16 auf 20,3 bar. Durch Berechnung der Gashydratmenge über die ideale Gasgleichung ergibt sich eine Gashydratmenge von **5,04 mmol** bzw. ein Volumenverhältnis von **14,9 v/v**.

5.3 Zusammenfassung

In Tabelle 6 sind die Induktionszeit in min und das mittlere Volumenverhältnis nach 60 min (v/v) angegeben. Zusätzlich ist die CO₂-Menge in mmol und die Wachstumszeit in min angegeben. Die Wachstumszeit wurde während der Gashydratbildung vorzeitig abgebrochen. Von den 5 Varianten wurden nur die Varianten 1, 2, 3 und 5 untersucht, da die 4. Variante keine verwertbaren Ergebnisse erbrachte.

Tabelle 6: Zusammenfassung der Versuchswerte

Versuch	Induktionszeit (min)	CO ₂ -Menge (mmol)	Wachstumszeit (min)	Mittleres Volumenverhältnis (Gas/Wasser) nach 60 min (v/v)
1.1	0,08			
1.2	0,17			
1.3	0,17	8,38	100	7,4
1.4	0,08			
1.5*	1	2,5	60	3,7
1.6	40	6,75	60	10,1
2.1	37	3,26	120	2,4
2.2	63	0,73	60	1,1
3	220	4,64	60	6,9
5**	120	5,04	60	14,9

*Der Versuch 1.5 wurde nach der ersten Gashydratbildung als Batch-Versuch weitergeführt.

**Im Versuch 5 wurde, anstelle von 15 g Wasser, 7,5 g Wasser in Form von *Dry Water* verwendet.

5.3.1 Induktionszeit der CO₂-Hydrate

Für die Vergleiche der Induktionszeit wurde ein Mittelwert (Variante 1 + 2) für die einzelnen Varianten ermittelt. In Abbildung 32 kann man erkennen, dass die Dauer der Induktionsphase je nach Variante unterschiedlich lang ist. In Variante 1 (Wasser, Rührer, Gasdurchfluss) konnte mit 6,9 min die kürzeste Induktionszeit erreicht werden. In den Versuchen 1.1 bis 1.4 bildeten sich die ersten Gashydrate bereits nach wenigen s während des ersten Rührvorgangs. Die Schwankungsbreite ist jedoch sehr hoch, da bei Versuch 1.6 die Induktionszeit um ein Vielfaches höher ist als bei den restlichen Versuchen dieser Variante.

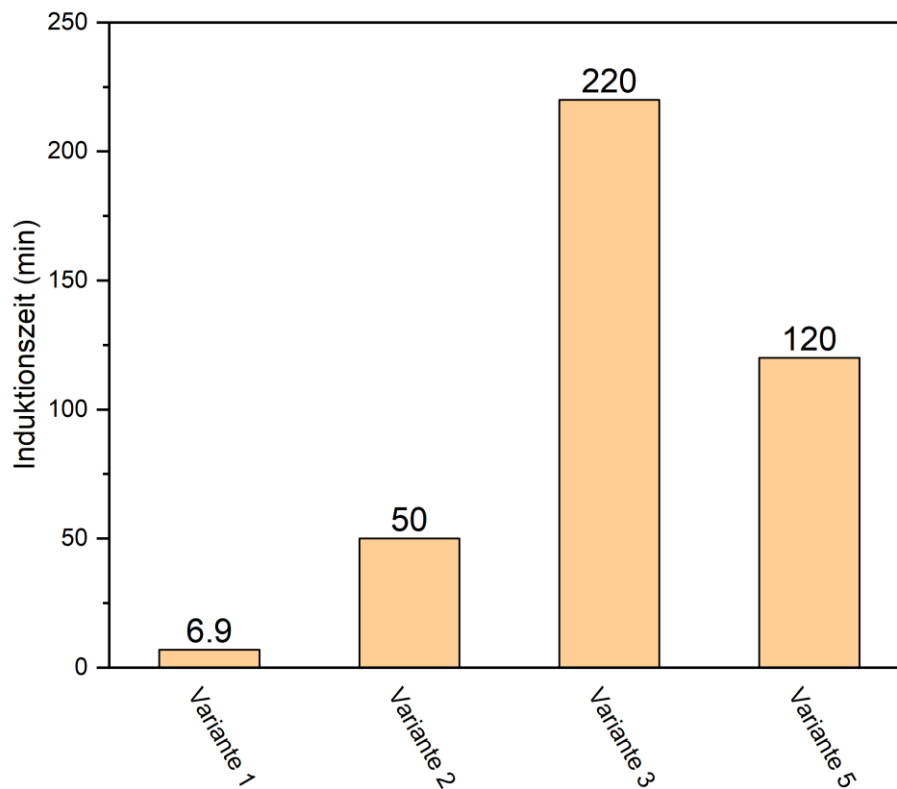


Abbildung 32: Induktionszeiten der Versuche

Einer der Gründe dürfte sein, dass bei diesem Versuch der Temperatursensor für die Reaktortemperatur etwas tiefer im Wasser lag. Dies könnte zur Folge haben, dass die Temperatur der vorherigen Versuche etwas niedriger war als gemessen wurde. Zusätzlich musste der Kühlmantel bei diesen Versuchen etwas niedriger (ca. um 1 °C) eingestellt werden, was ebenfalls darauf hindeuten würde. Variante 2 (Wasser, Rührer) hat mit 50 min die zweitkürzeste Induktionszeit aller Varianten. Auch hier ist die Schwankungsbreite hoch. Die Kombination eines Rührers mit Gasdurchfluss hat einen größeren Effekt als die Variante mit Gasdurchfluss ohne Rührer. Die Induktionszeit in Variante 3 (Wasser, Gasdurchfluss) besitzt mit 220 min den höchsten Wert. Dieser ist somit ca. 4-mal so hoch wie in Variante 2 und ca. 30-mal so hoch wie in Variante 1. Die Verwendung eines Rührers hat somit einen stärkeren Einfluss auf die Verkürzung der Induktionszeit als ohne dessen Einsatz. Die Induktionszeit von Variante 5 (*Dry Water*, Gasdurchfluss) liegt mit 120 min zwischen den Varianten 2 und 3. Die Verwendung von *Dry Water* in Kombination mit einem Gasdurchfluss hat einen besseren Effekt auf die Dynamik als die Verwendung von Wasser mit einem Gasdurchfluss.

5.3.2 Volumenverhältnis der CO₂-Hydrate

Für die Menge an eingelagertem CO₂ im Gashydrat wurde ein absoluter Wert und ein relativer Wert berechnet (siehe Kapitel 4.5). In Abbildung 33 ist als absoluter Wert die Stoffmenge von CO₂ in mmol, welche als blaue Balken zu erkennen sind, dargestellt. Der direkte Vergleich ist jedoch aufgrund unterschiedlicher Wachstumszeiten und Wassermengen nur schwer ersichtlich. Daher ist in Abbildung 33 als relativer Wert zusätzlich das mittlere Volumenverhältnis nach 60 min in v/v, welche als rote Balken zu erkennen sind, dargestellt. Für die Vergleiche der Volumenverhältnisse wurde ein Mittelwert (Variante 1 + 2) für die einzelnen Varianten ermittelt. Da der Versuch 1.5 ab der Wachstumsphase als Batch-Versuch durchgeführt wurde, wird dieser in Abbildung 11 separat als Variante 1 (Batch) geführt.

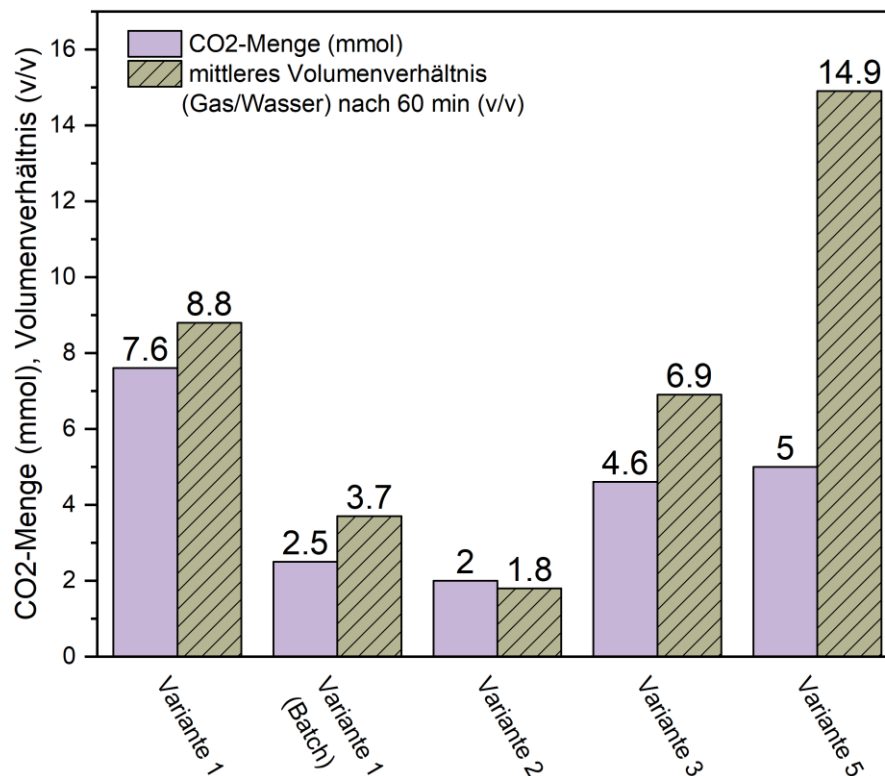


Abbildung 33: Volumenverhältnisse und CO₂-Mengen der Versuche

Das niedrigste Volumenverhältnis ergab sich mit 1,8 v/v bei Variante 2. Dies war die einzige Variante, die komplett ohne Gasdurchfluss durchgeführt wurde, aber CO₂-Hydrate hergestellt werden konnten.

Beim Batch-Versuch der Variante 1 konnte mit 3,7 v/v bereits ein doppelt so hohes Volumenverhältnis erreicht werden. Da hier der einzige Unterschied zu Variante 2 der Gasdurchfluss bis zum Beginn der Wachstumsphase ist, muss dieser ausschlaggebend für

das höhere Volumenverhältnis sein. Der Gasdurchfluss führt zu einem dazu, dass das Wasser mit mehr CO₂ gesättigt ist. Zum anderen war optisch zu erkennen, dass der Kristallaufbau unterschiedlich zu Variante 2 ist. Bei Variante 2 entsteht zu Beginn eine Art CO₂-Hydrat-Slurry. Bei den Varianten, bei denen ein Gasdurchfluss für die Initialzündung des CO₂-Hydrataufbaus verwendet wurde, sind makroskopisch Kristalle erkennbar. Diese füllen im Gegensatz zu Variante 2 den gesamten Reaktor aus. Möglicherweise kann dadurch die Kontaktfläche zwischen Gas und Wasser erhöht werden, sodass mehr CO₂ eingelagert werden kann.

Bei Variante 3 konnte ein Volumenverhältnis von 6,9 v/v nachgewiesen und somit die knapp vierfache Menge an CO₂-Hydraten von Variante 2 hergestellt werden. In dieser Variante war von Beginn an ein Gasdurchfluss vorhanden, jedoch wurde kein Rührer verwendet. Hier kommt es aus makroskopischer Sicht zu einem noch dichteren Kristallaufbau sowie zu einer höheren CO₂-Sättigung im Wasser als in den Varianten 1 (Batch) und 2. In diesem Versuch herrschte während der Wachstumsphase eine ständige CO₂-Zufuhr. Durch diesen CO₂-Überschuss kommt es zu einem höheren Massentransport zum Hydratkristall, wodurch mehr CO₂ in den Hydraten eingelagert werden konnte.

Für die Variante 1 konnte das zweithöchste Volumenverhältnis mit 8,8 v/v erreicht werden. Dies lässt sich auf die Kombination des Gasdurchflusses mit dem Einsatz eines Rührers erklären, wobei der größere Effekt vom Gasdurchfluss zu kommen scheint. Offensichtlich führt der Einsatz eines Rührers zu einem noch optimaleren Kristallaufbau (mehr Kontaktfläche) als in Variante 3, welcher mehr CO₂-Hydrate einlagern kann als ohne Rührer.

Das höchste Volumenverhältnis wurde mit 14,9 v/v bei Variante 5 durch die Verwendung von *Dry Water* erreicht, was fast der doppelten Menge von Variante 1 entspricht. Variante 5 wurde auf dieselbe Weise wie Variante 3 durchgeführt, mit Ausnahme der Verwendung von *Dry Water* anstelle von Wasser. Dies hat zur Folge, dass sich die Wassermenge für den Versuch auf die Hälfte reduzierte. Die vergrößerte Kontaktfläche durch *Dry Water* mit einem kontinuierlichen Gasdurchfluss hat den größten Effekt auf die Wachstumsphase der CO₂-Hydrate. Der CO₂-Überschuss in Kombination mit dem hohen spezifischen Volumen führt zur besten Einlagerung des Gases und somit zum höchsten Volumenverhältnis in dieser Arbeit.

6. Diskussion

Die Ergebnisse dieser Arbeit wurden bereits in Kapitel 5.3 zusammengefasst und diskutiert. Für ein besseres Gesamtverständnis der Diskussion wird auf dieses Kapitel verwiesen.

6.1 Vergleich der Induktionszeiten

Tabelle 7: Versuche mit CO₂-Hydraten in der Literatur: Induktionszeit und Rahmenbedingungen

Literatur	Versuch	Induktionszeit (min)	Druck (bar)	Temperatur (°C)	Reaktorvolumen (ml)	Rührerdrehzahl (rpm)	Wasser (ml)
Egenolf-Jonkmanns [10]	Hochdruckreaktor mit Schrägblattrührer	720	29	1	500	650	150
	Glasrührreaktor mit Magnetrührer	240	20,5	1	45	ca. 950	15
Renault-Crispo et al. [15]	Edelstahlreaktor mit Magnetrührer	61	17,8	2	600	560	240
		28	19	2	600	560	240
		18	20	2	600	560	240
Lv, Jing et al. [12]	Hochdruckreaktor	441	32,3	3	100		20
Bavoh et al. [13]	Saphirzellenreaktor mit Magnetrührer	15	32	1	29		18
Khan et al. [14]	Edelstahlzelle mit Zweiflügel-Laufrad-Rührer	14,3	35	1	650	400	100
		12,4	35	4	650	400	100
Carter et al. [7]	Hochdruckedelstahlzelle mit Wasser + hydrophobem SiO ₂		33	0,05	68		19
	Hochdruckedelstahlzelle mit <i>Dry Water</i> (95 %)		33	0,05	68		19

Um den Effekt von Rührer, Blasensäule sowie *Dry Water* auf die Induktionszeit bzw. auf die Menge an eingeschlossenem CO₂ in Gashydraten in dieser Arbeit besser einordnen zu können, werden die Ergebnisse mit der Literatur verglichen. In Tabelle 7 sind Versuche der Literatur zur CO₂-Hydratbildung mit der Induktionszeit und einigen Rahmenbedingun-

gen, welche für die Bildung der CO₂-Hydrate wichtig sind, aufgelistet. Zu diesen gehören Werte wie Druck und Temperatur im Reaktor, dessen Volumen und die Menge an eingesetztem Wasser sowie die Rührerdrehzahl, falls vorhanden. Die Versuche wurden grundsätzlich mit „freiem“ Wasser als „Medium“ durchgeführt. Nur in den Versuchen von Carter et al. wurde dem Wasser hydrophobisiertes SiO₂ hinzugegeben bzw. *Dry Water* als Medium verwendet [7]. Im Gegensatz zu den Versuchen in dieser Arbeit wurde in den Versuchen aus der Literatur, in denen ein Rührer eingesetzt wurde, dieser kontinuierlich betrieben [10, 14, 15]. Die Rührerdrehzahlen befanden sich immer unter 1000 rpm. Die Größe des Rührers in den einzelnen Arbeiten ist nicht bekannt, womit sich nicht bestimmen lässt, ob die Versuche im turbulenten oder im Übergangsbereich durchgeführt wurden. Im Versuch von Bavoh et al. [13] wurde ein Rührer verwendet, jedoch keine Angabe über die Drehzahl gemacht. In den Versuchen von Lv, Jing et al. [12] und Carter et al. [7] wurde kein Rührer verwendet. Die Versuche wurden alle in einem Batch-Versuch durchgeführt, wobei CO₂ beim Gashydratwachstum und dem dementsprechenden Druckverlust durch eine mit dem System verbundene Gasflasche hinzugegeben wurde. Durch den Gasverbrauch und die Menge an eingesetztem Wasser wurden die Mengen des eingeschlossenen Gases in mmol und das Volumenverhältnis (Gas/Wasser) in v/v berechnet, welche in Tabelle 8 aufgelistet sind.

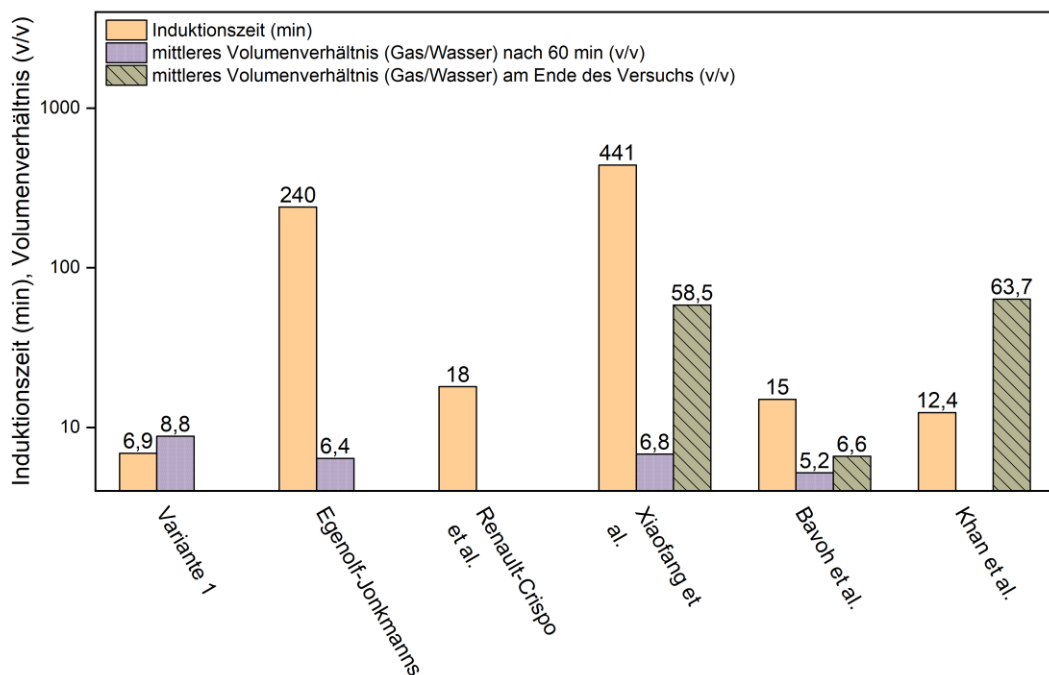


Abbildung 34: Induktionszeiten und Volumenverhältnisse der Literatur in der CO₂-Hydratbildung (Verwendung von Wasser): Die Literaturwerte beinhalten die niedrigsten (Induktionszeit) bzw. die höchsten (Volumenverhältnis) erreichten Werte in der CO₂ Hydratbildung.

Die Induktionszeit der CO₂-Hydratbildung von Versuch 1 (Wasser, Rührer, Gasdurchfluss) in dieser Arbeit (6,9 min) konnte von den Versuchen in der Literatur nicht erreicht werden. In Abbildung 34 sind Variante 1 und die Werte aus der Literatur, in denen „freies“ Wasser

(ohne Additive) verwendet wurde, zu sehen. Die kürzesten Induktionszeiten wurden in den Arbeiten von Renault-Crispo et al. [15], Bavoh et al. [13] und Khan et al. [14] erreicht und sind mit ca. 15 min etwa doppelt so lange wie in Versuch 1. Während der Gashydratbildung befanden sich die Reaktortemperaturen im Bereich von 1 °C bis 2 °C. Der Systemdruck befand sich mit Ausnahme des Versuchs von Renault-Crispo et al. zwischen 32 bar und 35 bar. In der Arbeit von Khan et al. konnte bei einer 3 °C höheren Reaktortemperatur die Induktionszeit um 2 min gekürzt werden. Dies entspricht nicht den Erkenntnissen aus der Theorie und lässt darauf schließen, dass entweder nicht dieselbe CO₂-Sättigung im Wasser vorlag oder es zu einem Memory-Effekt (siehe Kapitel 2.4.4) kam. In der Arbeit von Renault-Crispo et al. konnte mit einem niedrigerem Systemdruck von 20 bar eine ähnlich hohe Induktionszeit (18 min) wie in den Arbeiten von Bavoh et al. und Khan et al. erreicht werden. Dies widerspricht wiederum den Erkenntnissen in der Theorie, weil die Gashydratbildung mit einer Verringerung des Drucks erschwert wird, was durch die Induktionszeiten in den Versuchen von Renault-Crispo et al. in Tabelle 7 ersichtlich ist. Hier wurde durch eine Reduktion von 2,2 bar die Induktionszeit auf mehr als das Dreifache verlängert. Da sich die Rührerdrehzahlen in diesen Arbeiten kaum unterscheiden, wäre es möglich, dass der verwendete Rührer in Renault-Crispo et al. für eine wesentlich bessere Durchmischung und Gasdiffusion sorgt als in den anderen Arbeiten. Dies würde für die Gashydratbildung beschleunigen. Es gibt in diesen Arbeiten keine detaillierten Informationen über den Aufbau des Reaktors und den Rührer, wodurch sich direkte Vergleiche erschweren.

Andere Versuche wie in der Arbeit Egenolf-Jonkmanns [10] hatten mit 240 min bis 720 min (4 h bis 12 h) eine um den Faktor 30 längere Induktionszeit als in Versuch 1. Jedoch befanden sie sich in etwa dem Bereich von Versuch 3 (Wasser, ohne Rührer, Gasdurchfluss) mit 220 min. In der Arbeit von Egenolf-Jonkmanns wurden CO₂-Hydrate in einem Glasrührreaktor (45 ml, 1 °C, 20,5 bar) und einem Hochdruckreaktor (500 ml, 1 °C, 29 bar) hergestellt. Für den Glasrührreaktor wurde ein Rührfisch bei ca. 950 rpm eingesetzt. Der Hochdruckreaktor wurde mit einem Schrägblattrührer bei 650 rpm betrieben. Trotz des sehr viel höheren Drucks im Hochdruckreaktor ist die Induktionszeit dreimal so lange wie im Glasrührreaktor. Eine mögliche Ursache könnten die höheren Drehzahlen des Glasrührreaktors in Kombination mit dem kleinerem Reaktorvolumen sein, welche einen großen Einfluss auf die Dynamik der Gashydratbildung haben. Durch den Einsatz von Hydrogelen als Additive im Glasrührreaktor konnte die Induktionszeit auf wenige s verringert werden. Im Hochdruckreaktor konnten dadurch nur geringe Verkürzungen der Induktionszeit erreicht werden.

In der Arbeit von Lv, Jing et al. [12] war der Druck mit 32,3 bar und die Temperatur mit 3 °C höher als in der vorliegenden Arbeit (25 bar, 2 °C). Nach dem Phasendiagramm der CO₂-Hydrate in Abbildung 4 (siehe Kapitel 2.1.2) sollten die Bedingungen in der Arbeit von Lv, Jing et al. eine schnellere Gashydratbildung als durch die Bedingungen in dieser Arbeit erreichen. Jedoch wurde mit 441 min (7,35 h) eine höhere Induktionszeit als in den Versuchen dieser Arbeit erreicht. Dies lässt sich auf das Fehlen eines Rührers oder eines Gasdurchflusses zurückführen. Einzig der Versuch 4 in dieser Arbeit, welcher ebenfalls ohne Rührer und Gasdurchfluss durchgeführt wurde, bildete innerhalb von 4 h keine Gashydrate.

6.2 Vergleich der Volumenverhältnisse (Gas/Wasser)

In Tabelle 8 sind Versuche der Literatur zur CO₂-Hydratbildung mit den Stoffmengen an eingeschlossenen CO₂ in mmol und den mittleren Volumenverhältnissen (Gas/Wasser) in v/v aufgelistet. Die Arbeiten von Egenolf-Jonkmanns [10], Lv, Jing et al. [12] und Bavoh et al. [13] konnten in den ersten 60 min der Wachstumsphase mit 5,2 v/v bis 6,8 v/v ähnlich hohe Volumenverhältnisse und daher ca. dieselbe relative CO₂-Menge im Gashydrat vorweisen. Die Werte sind im Bereich des Volumenverhältnisses von Variante 3 (Wasser, ohne Rührer, Gasdurchfluss) und etwa dreimal so hoch wie in Variante 2 (Wasser, Rührer, ohne Gasdurchfluss). Trotz der besseren Induktionszeit von Variante 2 gegenüber den Versuchen in den Arbeiten von Egenolf-Jonkmanns und Bavoh et al. konnte die Menge an eingelagertem CO₂ durch den Einsatz eines Rührers im turbulenten Bereich nicht verbessert werden. Die Verkürzung der Induktionszeit hat in diesem Fall keine automatische Erhöhung des Volumenverhältnisses zur Folge. Variante 3 hat gegenüber von Variante 2 eine ca. viermal so lange Induktionszeit, kann aber die dreifache Menge an CO₂ im Gashydrat vorweisen, was dem Zusammenhang von Induktionszeit und eingelagertem CO₂ ebenfalls widersprechen würde.

Tabelle 8: Versuche mit CO₂-Hydraten in der Literatur: Stoffmenge von CO₂ und mittleres Volumenverhältnis (Gas/Wasser)

Literatur	Versuch	Stoffmenge von CO ₂ nach 60 min (mmol)	Stoffmenge von CO ₂ am Ende des Versuchs (mmol)	mittleres Volumenverhältnis (Gas/Wasser) nach 60 min (v/v)	mittleres Volumenverhältnis (Gas/Wasser) am Ende des Versuchs (v/v)
Egenolf-Jonkmanns [10]	Hochdruckreaktor mit Schrägblattrührer	43		6,4	
Lv, Jing et al. [12]	Hochdruckreaktor	6	52 nach 360 min	6,8	58,5 nach 360 min
Bavoh et al. [13]	Saphirzellenreaktor mit Magnetrührer	4,2	5,3 nach 500 min	5,2	6,6 nach 500 min
Khan et al. [14]	Edelstahlzelle mit Zweiflügel-Laufrad-Rührer		285		63,7
			244		54,5
Carter et al. [7]	Hochdruckedelstahlzelle mit Wasser + hydrophobem SiO ₂			20	33,5 nach 1000 min
	Hochdruckedelstahlzelle mit <i>Dry Water</i> (95 %)			75	120 nach 1000 min

Am Ende der Wachstumsphase konnten in den Arbeiten von Lv, Jing et al. (ohne Rührer) [12] und Khan et al. (mit Rührer) [14] Volumenverhältnisse im Bereich von 54,5 v/v bis 63,7 v/v erreicht werden. Dies entspricht ca. dem zehnfachen des Volumenverhältnisses des Versuchs in der Arbeit von Bavoh et al. [13]. Darin wurde ca. derselbe Druck, dieselbe Wassermenge und eine um 2 °C geringere Temperatur als in der Arbeit von Lv, Jing et al. sowie ein Magnetrührer verwendet. Hier wird deutlich, dass der permanente Einsatz eines Rührers zwar die Induktionszeit um ein Vielfaches verkürzen kann, jedoch dessen Einfluss auf die gebildete Menge an CO₂-Hydraten fraglich ist. Um die großen Unterschiede der Volumenverhältnisse dieser beiden Arbeiten erklären zu können, bräuchte es mehr Details zum Aufbau der Systeme und der Geometrie der Reaktoren und Rührer.

In der Arbeit von Khan et al. wurde beim Versuch mit 1 °C ein um 20 % höheres Volumenverhältnis als beim Versuch mit 4 °C erreicht. In beiden Versuchen wurden derselbe Reaktor und, abgesehen von der Temperatur, dieselben Rahmenbedingungen verwendet. Das höhere Volumenverhältnis am Ende des Versuchs bei einer niedrigeren Temperatur kann durch das Phasendiagramm der CO₂-Hydrate in Abbildung 4 (siehe Kapitel 2.1.2) erklärt werden. Bei einer Temperatur von 4 °C wurde, wider Erwarten, eine geringere Induktionszeit als bei 1 °C erreicht. Dies würde einen möglichen Memory-Effekt erklären, welcher für die Induktionsphase ausschlaggebend wäre, aber für die Menge an gebildeten CO₂-Hydraten keinen bisher bekannten Einfluss hätte.

In Variante 5 (*Dry Water*, ohne Rührer, Gasdurchfluss) konnte im Vergleich zu Variante 3 (Wasser, ohne Rührer, Gasdurchfluss) durch die Verwendung von *Dry Water* anstelle von Wasser die Induktionszeit auf knapp die Hälfte reduziert und das Volumenverhältnis von Gas zu Wasser verdoppelt werden. In Abbildung 35 sind Variante 5 und die Werte aus der Arbeit von Carter et al., in der *Dry Water* verwendet wurde, zu sehen. In der Arbeit von Carter et al. [7] konnte am Ende des Versuchs durch die Verwendung von *Dry Water* (95 % Wasseranteil) ein Volumenverhältnis von 120 v/v erreicht werden. Dies ist der höchste Wert, der in der aufgelisteten Literatur in Tabelle 7 erreicht wurde und entspricht etwa dem doppeltem Volumenverhältnis wie in den Versuchen von Lv, Jing et al. und Khan et al. Die Verwendung von *Dry Water* kann durch das höhere spezifische Volumen und der dadurch größeren Kontaktfläche zwischen Gas und Wasser eine Verkürzung der Induktionszeit und gleichzeitig eine Erhöhung der Menge an CO₂-Hydraten bewirken. Nach 1 h konnten bereits 60 % dieses Volumenverhältnisses erreicht werden, was der fünffachen Menge an gebildeten CO₂-Hydraten in Versuch 5 entspricht. Dies konnte aufgrund des um 8 bar höheren Drucks und der um 2 °C geringeren Temperatur erreicht werden. In Carter et al. wurde ein Labormixer mit 19 000 rpm für die Herstellung des *Dry Waters* verwendet. Das Ausgangsmaterial für das *Dry Water* war in beiden Arbeiten dasselbe (HDK H18, Wacker Chemie). Vermutlich konnten durch den Labormixer kleinere Partikel erzeugt werden und damit ein höheres spezifischeres Volumen als jenes in Variante 5. Nichts desto trotz konnte in Variante 5 ein fast dreifaches Volumenverhältnis gegenüber den Versuchen der Literatur in Tabelle 8 erreicht werden, welche kein *Dry Water* verwendeten.

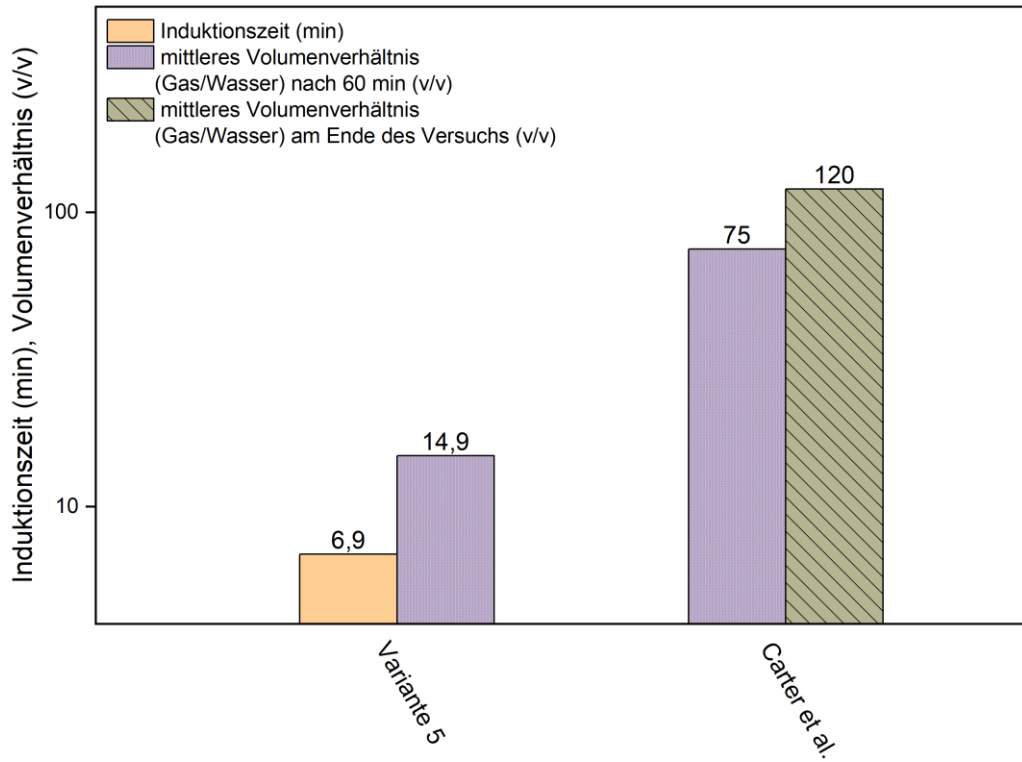


Abbildung 35: Induktionszeiten und Volumenverhältnisse der Literatur in der CO₂-Hydratbildung (Verwendung von *Dry Water*): Die Werte in Carter et al. beinhalten die höchsten erreichten Werte.

8. Fazit & Ausblick

Aus den Versuchen dieser Arbeit und mit dem Vergleich aus der Literatur konnte kein direkter Zusammenhang zwischen einer Verkürzung der Induktionszeit und einem Anstieg der CO₂-Hydratmenge nachgewiesen werden. Allerdings kann aus thermodynamischer Sicht (siehe Phasendiagramm, Kapitel 2.1.2) und nach den Ergebnissen in der Literatur durch eine Erhöhung des Drucks und durch eine Verringerung der Temperatur sowohl die Menge an CO₂-Hydrat erhöht [14] als auch die Induktionszeit verkürzt [15] werden. Ausnahmen wie in der Arbeit von Khan et al. [14], in denen eine Temperaturerhöhung zu einer Verringerung der Induktionszeit führen konnte, sind wahrscheinlich auf einen möglichen Memory-Effekt zurückzuführen. In der Literatur, welche in Tabelle 7 und 8 aufgelistet ist, erfolgte lediglich in der Arbeit von Egenolf-Jonkmanns [10] eine detaillierte Beschreibung des Versuchs, die einen Memory-Effekt ausschließen würde. Ein Vergleich mit der Literatur ist aufgrund des unterschiedlichen Aufbaus der Systeme und Reaktoren sowie der verwendeten Rührer schwierig und zeigt sich auch durch große Unterschiede in Induktionszeit und Hydratwachstum zwischen den Ergebnissen (siehe Tabelle 7 und 8).

Die Verwendung eines Rührers, eines Gasdurchflusses und von *Dry Water* (Variante 1, 2, 3, 5) führt zu einer Verkürzung der Induktionszeit und zum Anstieg der CO₂-Hydratmenge gegenüber eines Batch-Versuchs mit Wasser, ohne Durchmischung und ohne Gasdurchfluss (Variante 4). Dabei konnte der Einsatz eines Rührers vor allem einen positiven Effekt auf die Dauer der Induktionszeit aufzeigen. Die Verwendung eines Gasdurchflusses oder von *Dry Water* konnten hingegen vor allem in der Wachstumsphase zu einer Erhöhung der CO₂-Hydratmenge führen. Durch die Kombination eines Rührers mit einem Gasdurchfluss (Variante 1) oder durch die Kombination von *Dry Water* mit einem Gasdurchfluss (Variante 5) konnte gegenüber der Verwendung eines Gasdurchflusses (Variante 2) der Effekt auf die Dauer der Induktionsphase und auf die Menge des CO₂-Hydrats verbessert werden. Dabei könnte auch eine zusätzliche Verwendung eines Rührers zu Variante 5 interessant sein.

In den Versuchen dieser Arbeit kam es sowohl bei Druck als auch bei Temperatur zu Schwankungen bzw. Messungenauigkeiten. Die Änderung der Temperatur um 1 °C hat bereits einen großen Einfluss auf die Dynamik und damit auch auf die Induktions- und auf die Wachstumsphase von Gashydraten. In den Versuchen von Variante 1 kam es zu einer unterschiedlichen Eintauchtiefe des Temperatursensors im Reaktor, was unter anderem zu diesen Messungenauigkeiten führen konnte. Die Dauer der Rührzeit variierte zwischen den Versuchen dieser Arbeit stark und betrug max. 30 s bei ca. 15 000 rpm. Dies könnte einen großen Einfluss auf die Induktionszeit der Varianten 1 und 2 gehabt haben. Ebenfalls kann eine unterschiedliche CO₂-Sättigung im Wasser zu unterschiedlichen Induktionszeiten und CO₂-Hydratmengen führen. Diese Einflüsse sind vor allem in den Versuchen der Variante 1 erkennbar, welche große Unterschiede der Induktionszeiten von 5 s bis 40 min aufweisen.

In zukünftigen Versuchen sollten diese Einflüsse weitestgehend verringert bzw. vereinheitlicht werden. Ebenfalls wäre eine höhere Anzahl an Versuchen für die einzelnen Varianten von Vorteil, um die Reproduzierbarkeit nachzuweisen und die Signifikanz der Ergebnisse zu erhöhen. Zusätzlich wären folgende Themen in Bezug auf die Dynamik von Gashydraten interessant:

- Die genauere Untersuchung eines möglichen Memory-Effekts auf die Gashydratbildung: In diesem Zusammenhang könnte untersucht werden, ob durch die Anwesenheit von Restkeimen (Sekundärkeimen) im Wasser die Keimbildung der Hydratkristalle unterstützt wird und dies somit zu einer Verkürzung der Induktionszeit für Gashydrate führt.
- Das Testen von unterschiedlichen Rührertypen: Durch das Testen unterschiedlicher Rührer, auch in Kombination mit einem Gasdurchfluss oder *Dry Water*, könnte zeigen, ob bestimmte Größen und Geometrien eines Rührers für die Keimbildung förderlich sind oder nicht.
- Die Auswirkung eines durchgehenden Rührvorgangs, welcher speziell auch während der Wachstumsphase eingesetzt wird, könnte in diesem Zusammenhang ebenfalls untersucht werden. Dabei könnte ermittelt werden, durch welche Drehzahl die höchste Gasdiffusion erreicht wird, die sich positiv auf die Gashydratbildung auswirken würde.
- Der Einsatz von Additiven, welche sich positiv auf die Dauer der Induktionsphase auswirken: Hier wurden bereits verschiedene Stoffe wie Hydrogele [10], Tenside z. B. Natriumlaurylsulfat (SDS) [7] oder Docusat-Natrium (DSS) [12] und Polymere [13] z. B. Polyvinylpyrrolidon (PVP) in der Literatur getestet. Diese führen zu einer Verkürzung der Induktionszeit und einer Erhöhung der CO₂-Hydratmenge.

Literaturverzeichnis

- [1] Schauenberg, T. 2021. CO₂-Steuer an Europas Grenzen: Revolution oder Protektionismus?
- [2] Arzbacher, S. 2020. Micro-computed tomography of growth and decomposition of clathrate hydrates. Dissertation, Universität Innsbruck.
- [3] Sloan, E. D. and Koh, C. A. 2008. Clathrate hydrates of natural gases. Chemical engineering 119. CRC Press Taylor & Francis, Boca Raton, FL.
- [4] Max, M. D., Ed. 2003. Natural Gas Hydrate. In Oceanic and Permafrost Environments. Springer eBook Collection 5. Springer, Dordrecht.
- [5] Makogon, Y. F. 2015. To the History of Gas Hydrates Discovery.
- [6] "Wusel007". 2002.
https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Gashydrat_mit_Struktur.jpg.
- [7] Carter, B. O., Wang, W., Adams, D. J., and Cooper, A. I. 2010. Gas storage in "dry water" and "dry gel" clathrates. Langmuir: the ACS journal of surfaces and colloids 26, 5, 3186–3193.
- [8] Mel'nikov, V. P., Podenko, L. S., Nesterov, A. N., Drachuk, A. O., Molokitina, N. S., and Reshetnikov, A. M. 2016. Self-preservation of methane hydrates produced in "dry water". Dokl Chem 466, 2, 53–56.
- [9] Mort, M. 2002. Formation rate of natural gas hydrate. Reactor experiments and models. Dissertation, Norwegian University of Science and Technology.
- [10] Egenolf-Jonkmanns, B. 2016. Untersuchung von Additiven zur CO_2 -Hydratbildung. Bochum, Ruhr-Universität Bochum, Diss., 2015, Ruhr-Universität Bochum.
- [11] Gootam, D., Gaikwad, N., Kumar, R., and Kaisare, N. 2021. Modeling Growth Kinetics of Methane Hydrate in Stirred Tank Batch Reactors. ACS Eng. Au 1, 2, 148–159.
- [12] Lv, X., Jing, S., Zhao, D., Lu, D., Liu, Y., Ma, Q., Song, S., and Zhou, S. 2021. Study on the kinetic characteristics of gas hydrate in the dioctyl sodium sulfosuccinate system. RSC advances 11, 62, 39108–39117.
- [13] Bavoh, C. B., Partoon, B., Keong, L. K., Lal, B., and Wilfred, C. D. Effect of 1-Ethyl-3-Methylimidazolium Chloride and Polyvinylpyrrolidone on kinetics of carbon dioxide hydrates. International Journal of Applied Chemistry 2016, Volume 12, Number 1.
- [14] Khan, M. S., Cornelius, B. B., Lal, B., and Bustam, M. A. 2018. Kinetic Assessment of Tetramethyl Ammonium Hydroxide (Ionic Liquid) for Carbon Dioxide, Methane and Binary Mix Gas Hydrates. In Recent Advances in Ionic Liquids, M. M. Rahman, Ed. InTech. DOI=10.5772/intechopen.77262.

- [15] Renault-Crispo, J.-S. and Servio, P. 2017. Role of induction time on carbon dioxide and methane gas hydrate kinetics. *Journal of Natural Gas Science and Engineering* 43, 81–89.
- [16] Buch, V., Devlin, J. P., Monreal, I. A., Jagoda-Cwiklik, B., Uras-Aytemiz, N., and Cwiklik, L. 2009. Clathrate hydrates with hydrogen-bonding guests. *Physical chemistry chemical physics: PCCP* 11, 44, 10245–10265.
- [17] Genov, G. 2006. <https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/a/ab/HydrateStructures.jpg>.
- [18] Genov, G. 2005. Physical processes of the CO₂ hydrate formation and decomposition at conditions relevant to Mars. Dissertation, Georg-August-Universität.
- [19] Englezos, P. and Bishnoi, P. R. 1988. Gibbs free energy analysis for the supersaturation limits of methane in liquid water and the hydrate-gas-liquid water phase behavior. *Fluid Phase Equilibria* 42, 129–140.
- [20] Natarajan, V., Bishnoi, P. R., and Kalogerakis, N. 1994. Induction phenomena in gas hydrate nucleation. *Chemical Engineering Science* 49, 13, 2075–2087.
- [21] Hofmann, G., Ed. 2004. *Kristallisation in der industriellen Praxis*. Wiley-VCH, Weinheim.
- [22] Dawe, R. A., Thomas, S., and Kromah M. 2003. HYDRATE TECHNOLOGY FOR TRANSPORTING NATURAL GAS. *Engineering Journal of the University of Qatar*, Vol. 16, 11–18.
- [23] Badakhshan, A. and Pooladi-Darvish, M. 2000. Gas Hydrates A New Means for Natural Gas Storage and Transportation. 16th World Petroleum Congress, WPC-30322.
- [24] Dashti, H., Zhehao Yew, L., and Lou, X. 2015. Recent advances in gas hydrate-based CO₂ capture. *Journal of Natural Gas Science and Engineering* 23, 195–207.
- [25] Englezos, P. and Lee, J. D. 2005. Gas hydrates: A cleaner source of energy and opportunity for innovative technologies. *Korean J. Chem. Eng.* 22, 5, 671–681.
- [26] Leung, D. Y., Caramanna, G., and Maroto-Valer, M. M. 2014. An overview of current status of carbon dioxide capture and storage technologies. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 39, 426–443.
- [27] Ogawa, T., Ito, T., Watanabe, K., Tahara, K., Hiraoka, R., Ochiai, J., Ohmura, R., and Mori, Y. H. 2006. Development of a novel hydrate-based refrigeration system: A preliminary overview. *Applied Thermal Engineering* 26, 17-18, 2157–2167.
- [28] DAA Deutsche Auftragsagentur GmbH. 2022. Vergleich aller Wärmepumpen. Welche Wärmepumpe eignet sich am besten? <https://www.effizienzhaus-online.de/waermepumpen-vergleich/>.

- [29] Happel, J., Hnatow, M. A., and Meyer, H. 1994. The Study of Separation of Nitrogen from Methane by Hydrate Formation Using a Novel Apparatus. *Ann NY Acad Sci* 715, 1 Natural Gas H, 412–424.
- [30] Filarsky, F., Wieser, J., and Schultz, H. J. 2021. Rapid Gas Hydrate Formation-Evaluation of Three Reactor Concepts and Feasibility Study. *Molecules (Basel, Switzerland)* 26, 12.
- [31] Hemming, W. 1993. *Verfahrenstechnik. Vogel-Fachbuch.* Vogel, Würzburg.
- [32] Doran, P. M. 2013. Fluid Flow. In *Bioprocess Engineering Principles.* Elsevier, 201–254. DOI=10.1016/B978-0-12-220851-5.00007-1.
- [33] Al-Wabel, M., Elfaki, J., Usman, A., Hussain, Q., and Ok, Y. S. 2019. Performance of dry water- and porous carbon-based sorbents for carbon dioxide capture. *Environmental research* 174, 69–79.
- [34] Golkhou, F. and Haghtalab, A. 2019. Measurement and thermodynamic modeling of carbon dioxide hydrate formation conditions using dry water through hydrophobic nano silica. *Journal of Natural Gas Science and Engineering* 68, 102906.
- [35] Zheng, H., Huang, Q., Wang, W., Long, Z., and Kusalik, P. G. 2017. Induction Time of Hydrate Formation in Water-in-Oil Emulsions. *Ind. Eng. Chem. Res.* 56, 29, 8330–8339.
- [36] Elias Eder. 2020. *Skriptum zur Lehrveranstaltung Wärmeübertragung und Strömungsmechanik, FH Vorarlberg.*
- [37] https://www.schweizer-fn.de/stoff/start_stoff.php%20.

Anhang

Exakte Berechnung der Kühlleistung und der Länge der Kühlschlange für Kapitel 4.4

$$\dot{V}_{std} = 4 \frac{\text{stdL}}{\text{min}} = 4 \cdot \frac{1}{60000} \frac{\text{stdm}^3}{\text{s}} = 6,67 \cdot 10^{-5} \frac{\text{stdm}^3}{\text{s}}$$

Bei 25 bar Druck:

$$\dot{V} = \frac{6,67 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3}{25} = 2,67 \cdot 10^{-6} \frac{\text{m}^3}{\text{s}}$$
$$A = \frac{r_i^2 \pi}{4} = \frac{0,002^2 \text{ m}^2 \pi}{4} = 3,14 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2$$
$$v = \frac{\dot{V}}{A} = \frac{2,67 \cdot 10^{-6} \frac{\text{m}^3}{\text{s}}}{3,14 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2} = 0,849 \frac{\text{m}}{\text{s}}$$

Bei einer Dichte von 1,98 kg/m³ bei Standarddruck:

$$\dot{m} = 6,67 \cdot 10^{-5} \frac{\text{m}^3}{\text{s}} \cdot 1,98 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} = 1,32 \cdot 10^{-4} \frac{\text{kg}}{\text{s}}$$

\dot{V} ... *Volumenstrom des Gases*

\dot{m} ... *Massenstrom des Gases*

v ... *Geschwindigkeit des Gases*

r_i ... *Innenradius des Kupferrohrs*

A ... *Querschnitt des Kupferrohrs*

Berechnung der thermischen Widerstände R_{leit} und R_{konv} :

$$\lambda_{Cu} = 380 \frac{\text{W}}{\text{m K}}$$

$$\alpha_b = 450 \frac{\text{W}}{\text{m}^2 \text{K}}$$

$$Nu_d = 3,66 \text{ wenn } T_{of} = \text{konst}$$

$$Nu_d = \frac{\alpha_a \cdot d}{\lambda_{CO_2}} = 3,66$$

$$\alpha_a = \frac{3,66 \cdot \lambda_{CO_2}}{d} = \frac{3,66 \cdot 0,015 \frac{\text{W}}{\text{m}^2 \text{K}}}{0,004 \text{m}} = 14,18 \frac{\text{W}}{\text{m}^2 \text{K}}$$

$$R_{konv1} = \frac{1}{\alpha_a \cdot 2\pi \cdot L \cdot r_i} = \frac{1}{14,18 \frac{\text{W}}{\text{m}^2 \text{K}} \cdot 2\pi \cdot 4,8 \text{m} \cdot 0,002 \text{m}} = 1,17 \frac{\text{K}}{\text{W}}$$

$$R_{leit} = \frac{\ln\left(\frac{r_i + s}{r_i}\right)}{\lambda_{Cu} \cdot 2\pi \cdot L} = \frac{\ln\left(\frac{0,002 \text{m} + 0,001 \text{m}}{0,002 \text{m}}\right)}{380 \frac{\text{W}}{\text{m K}} \cdot 2\pi \cdot 4,8 \text{m}} = 3,54 \cdot 10^{-5} \frac{\text{K}}{\text{W}}$$

$$R_{konv2} = \frac{1}{\alpha_b \cdot 2\pi \cdot L \cdot (r_i + s)} = \frac{1}{450 \frac{\text{W}}{\text{m}^2 \text{K}} \cdot 2\pi \cdot 4,8 \text{m} \cdot 0,003 \text{m}} = 2,46 \cdot 10^{-2} \frac{\text{K}}{\text{W}}$$

λ_{Cu} ... Wärmeleitfähigkeit des Kupferrohrs

α_a ... Wärmeübergangskoeffizient an der Innenwand

α_b ... Wärmeübergangskoeffizient an der Außenwand

Nu_d ... Nußelt – Zahl für innen durchströmte Rohre

λ_{CO_2} ... Wärmeleitfähigkeit für CO_2

d ... Durchmesser des Kupferrohrs

s ... Wandstärke des Kupferrohrs

L ... Länge des Kupferrohrs

R_{konv1} ... thermischer Widerstand am Übergang zur Innenwand des Kupferrohrs

R_{leit} ... thermischer Widerstand durch Wand des Kupferrohrs

R_{konv2} ... thermischer Widerstand am Übergang zur Außenwand des Kupferrohrs

Berechnung der Gasauslasstemperatur $T_{m,aus}$:

$$\frac{T_{of} - T_{m,aus}}{T_{of} - T_{m,ein}} = e^{-\frac{U \cdot L \cdot \alpha_a}{\dot{m} \cdot c_p}}$$

$$U = 2\pi \cdot r_i = 2\pi \cdot 0,002\text{m} = 0,0126\text{m}$$

$$c_p = 816 \frac{\text{J}}{\text{kg K}}$$

Nach Umformen und der Annahme das die Oberflächentemperatur der Fluidtemperatur entspricht:

$$T_{m,aus} = T_{of} - (T_{of} - T_{m,ein}) \cdot e^{-\frac{U \cdot L \cdot \alpha_a}{\dot{m} \cdot c_p}}$$
$$T_{m,aus} = 273\text{K} - (273\text{K} - 298\text{K}) \cdot e^{-\frac{0,0126\text{m} \cdot 4,8\text{m} \cdot 14,18 \frac{\text{W}}{\text{m}^2 \text{K}}}{1,32 \cdot 10^{-4} \frac{\text{kg}}{\text{s}} \cdot 816 \frac{\text{J}}{\text{kg K}}}} = 273,014\text{K}$$

U ... Umfang des Kupferrohrs

c_p ... spezifische Wärmekapazität von CO_2

T_{of} ... Temperatur an der Oberfläche des Kupferrohrs

$T_{m,ein}$... Temperatur am Gaseinlass des Kupferrohrs

$T_{m,aus}$... Temperatur am Gasauslass des Kupferrohrs

Berechnung der erforderlichen Mindestlänge L für das Kupferrohr:

Nach dem Umformen ergibt sich:

$$L = \ln\left(\frac{T_{of} - T_{m,aus}}{T_{of} - T_{m,ein}}\right) \cdot \frac{\dot{m} \cdot c_p}{U \cdot \alpha_a}$$
$$L = -\frac{1,32 \cdot 10^{-4} \frac{\text{kg}}{\text{s}} \cdot 816 \frac{\text{J}}{\text{kg K}}}{0,0126\text{m} \cdot 14,18 \frac{\text{W}}{\text{m}^2 \text{K}}} \cdot \ln\left(\frac{273\text{K} - 274\text{K}}{273\text{K} - 298\text{K}}\right) = 1,94\text{m}$$

Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre hiermit an Eides statt, dass ich vorliegende Masterarbeit selbstständig und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe. Die aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Stellen sind als solche kenntlich gemacht. Die Arbeit wurde bisher weder in gleicher noch in ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt und auch noch nicht veröffentlicht.

Dornbirn, am 10.08.2022

Thomas Drozdik