

Gashydratbasierte CO₂ Abscheidung
Untersuchung der CO₂ Gasphasenabscheidung durch
thermisches Verdampfen unter Druck

Masterarbeit
zur Erlangung des akademischen Grades
Master of Science in Engineering

Fachhochschule Vorarlberg
Studiengang Nachhaltige Energiesysteme

Betreut von
Mag. Dr. Stefan Arzbacher

Vorgelegt von
Julian Hinderegger, BSc

Dornbirn, 17.12.2022

Kurzreferat

Gashydratbasierte CO₂ Abscheidung

Untersuchung der CO₂ Gasphasenabscheidung durch thermisches Verdampfen unter Druck

Die CO₂ Abscheidung ist ein Schlüsselprozess für die Dekarbonisierung der Wirtschaft und Industrie. Die Entwicklungspfade der IEA und des IPCC zur Erreichung des CO₂ Nettonullmissionsziel bis 2050 oder 2070 beinhalten alle eine Form von Carbon Capture, (CC). Als vielversprechende CC-Technologie gerät die gashydratbasierte CO₂ Abscheidung, hbCC, aufgrund der hohen Speicherkapazität bei moderaten Druck- und Temperaturniveau und des unproblematischen Arbeitsmediums Wasser zusehends ins Interesse der Forschung und Industrie. Gashydrate sind unstöchiometrische Einschlussverbindungen, bei denen die Gasmoleküle in einem Wirtsgitter aus Wassermolekülen gespeichert werden können. In einem m³ Gashydrat können 170 Nm³ Gas gespeichert werden. Die statischen Eigenschaften von Gashydrat sind gut verstanden. Die Dynamik der Synthese und Dissoziation, die intrinsische Reaktionskinetik der Hydratformation, die Nukleation von initialen Kristallisationskeimen und der Einfluss von Wärme- und Stofftransportphänomenen auf die Dynamik ist noch nicht geklärt. Ein profundes Verständnis der Synthese- und Dissoziationsdynamik, inklusive dem Zusammenhang mit den p,T-Prozessbedingungen, gilt als Voraussetzung für die Entwicklung effizienter hbCC-Verfahren. Üblicherweise wird Gashydrat synthetisiert indem flüssiges Wasser mit der Gasphase in Kontakt gebracht wird. Der initial gebildete Hydratfilm auf der Phasengrenzfläche hemmt in weiter Folge den Stofftransport für das weitere Hydratwachstum. Die CO₂ Gasphasenabscheidung durch thermisches Verdampfen unter Druck, (engl. pressurized thermal evaporation, PTE), unterliegt keinem gehemmten Stofftransport, weil Wasserdampf und Gasmoleküle an einer kalten Substratoberfläche kontinuierlich für die Synthese vorliegen. In vorhergehenden Studien wurden subsequente Synthese- und Dissoziationsexperimente durch PTE aus reiner CO₂ oder CH₄ Gasphase zur Untersuchung der Dynamik durchgeführt. Für diese Arbeit werden erstmals subsequente PTE Synthese- und Dissoziationsexperimente aus einem binären 0,85 N₂ + 0,15 CO₂ Synthesegasgemisch umgesetzt. Das durch die Synthese abgeschiedene Gas wird nach der Dissoziation mit einem Massenspektrometer auf seine Zusammensetzung untersucht. Hydratspeicherkapazität, Abscheiderate und die Selektivität der CO₂ Gasphasenabscheidung wird für eine Synthesetemperaturvariation, (- 40 °C bis - 15 °C), und einen Synthesedruck von 40 bar(a) bestimmt. Durch Zeitrafferaufnahmen der Hydratformation und Dissoziation wird die Auswirkung der p,T-Prozessbedingungen auf die Synthese- und Dissoziationsdynamik untersucht und der optimale Betriebspunkt für die CO₂ Gasphasenabscheidung durch thermisches Verdampfen unter Druck bestimmt. Aus den Ergebnissen lässt sich ein klarer Zusammenhang zwischen Synthesetemperatur, Abscheiderate und Selektivität ableiten. Ein tiefere Synthesetemperatur führt zu einer effizienteren CO₂ Abscheidung. Außerdem zeigt sich bei der Beobachtung der Synthesedynamik eine direkte Resublimation des Gashydrats auf der Wachstumsfläche. Es bildet sich keine flüssige Übergangsphase vor der Nukleation. Die neuen Erkenntnisse sind wichtige Faktoren für das Design zukünftiger PTE-Verfahren und Prototypen.

Abstract

Gas hydrate-based CO₂ capture

Investigation of CO₂ co-deposition by pressurized thermal evaporation

Carbon capture is a key process for the de-carbonization of economy and industry. All IEA and IPCC development pathways to achieve the net CO₂ emissions target by 2050 or 2070 include some form of carbon capture (CC). Gas hydrate-based CO₂ capture (hbCC) is a promising CC technology and is increasingly attracting the interest of research and industry due to its high storage capacity at moderate pressure and temperature levels, and its unproblematic working medium water. Gas hydrates are non-stoichiometric inclusion compounds in which the gas molecules can be stored in a host lattice of water molecules. One m³ of gas hydrate can store 170 Nm³ of gas. The thermodynamic static properties of gas hydrate are well understood. The dynamics of synthesis and dissociation, the intrinsic reaction kinetics of hydrate formation, the nucleation of initial crystallization nuclei, and the influence of heat and mass transfer phenomena on the dynamics have not yet been elucidated. A profound understanding of the synthesis and dissociation dynamics, including the correlation with the p,T process conditions, is considered a prerequisite for the development of efficient hbCC processes. Typically, gas hydrate is synthesized by bringing liquid water into contact with the gas phase. The initially formed hydrate film on the phase interface subsequently inhibits mass transfer for further hydrate growth. CO₂ co-deposition by pressurized thermal evaporation (PTE), is not subject to inhibited mass transfer because water vapor and gas molecules are continuously present in gas phase on a cold substrate surface for synthesis. In previous studies, subsequential synthesis and dissociation experiments have been performed throughout PTE from pure CO₂ or CH₄ gas phase to study dynamics of co-deposition and decomposition. For this thesis, subsequential PTE synthesis and dissociation experiments are conducted for the first time using a 0,85 N₂ + 0,15 CO₂ synthesis gas mixture. After dissociation, the gas deposited by the synthesis is analysed for its composition using a mass spectrometer. Hydrate storage capacity, co-deposition rate, and CO₂ vapor co-deposition selectivity are determined for the synthesis temperature variation (- 40 °C to - 15 °C) and a synthesis pressure of 40 bar(a). Time-lapse recordings of hydrate formation and dissociation are used to investigate the effect of p,T process conditions on the synthesis and dissociation dynamics, and to determine the optima operating point for CO₂ co-deposition throughout pressurized thermal evaporation. From the results, a clear relationship between synthesis temperature, separation rate and selectivity can be derived. A lower synthesis temperature leads to more efficient CO₂ capture. In addition, observation of the synthesis dynamics shows direct gas hydrate resublimation on the growth surface. No liquid transition phase forms before nucleation. The new findings are key factors for the design of future PTE processes and prototypes.

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis	vii
Tabellenverzeichnis	xv
Abkürzungsverzeichnis	xvii
1 Einleitung	1
1.1 CO₂ Abscheidung	1
1.2 Gashydratbasierte CO₂ Abscheidung	4
2 Theorie	7
2.1 Gashydrate	7
2.1.1 Struktur	7
2.1.2 Thermodynamik der Gashydrate	10
2.2 Hydratbasiertes CC - hbCC	14
2.2.1 hbCC-Prozess	14
2.2.2 Performancefaktoren und wichtige Kennzahlen für hbCC	17
2.2.3 hbCC – Stand der Technik	20
2.2.3.1 Kategorie gashydratspezifische Faktoren	21
2.2.3.2 Kategorie Reaktortyp und Hydratsynthesetechnik	21
2.2.3.3 hbCC-Pilotanlage und Wirtschaftlichkeit	24
2.3 hbCC durch thermisches Verdampfen unter Druck - PTE	24
2.4 hbCC - aktueller Forschungsstand	27
2.4.1 Thermodynamik	27
2.4.2 Kinetik	27
2.4.3 Hydratformations- und Dissoziationsdynamik, offene Fragen	28
2.4.4 PTE – vorläufige Studienergebnisse	29
3 Experimentelles Setup und PTE-Reaktor	33
4 Methoden	35
4.1 Massenspektrometrie	35
4.1.1 Kalibrierung und Setup der Massenspektrometer Messung am Synthesegasgemisch	35
4.2 Versuchsplan & Beschreibung	37
5 Ergebnisse	38
5.1 Zeitrafferfotografie der Synthese- und Dissoziationsdynamik	39

5.1.1	Synthesephase - Zeitrafferfotografie aus Versuch Nr. 18	39
5.1.2	Dissoziationsphase und Zeitrafferfotografie aus Versuch Nr. 18	42
5.2	Temperaturvariation zur Bestimmung des optimalen Betriebspunkts der CO₂-Gasphasenabscheidung	45
5.2.1	CO ₂ Gasphasenabscheidung für Betriebspunkt 1	45
5.2.1.1	Prozessdiagramm des Synthese- und Dissoziationsexperiments – BP1	46
5.2.1.2	Dissoziation ins Vakuum und Massenspektrometrie – BP1	49
5.2.1.3	Abscheiderate und Hydratspeicherkapazität – BP1	52
5.2.2	CO ₂ Gasphasenabscheidung für Betriebspunkt 2	54
5.2.2.1	Prozessdiagramm des Synthese- und Dissoziationsexperiments – BP2	55
5.2.2.2	Dissoziation ins Vakuum und Massenspektrometrie – BP2	57
5.2.2.3	Abscheiderate und Hydratspeicherkapazität – BP2	59
5.2.3	CO ₂ Gasphasenabscheidung für Betriebspunkt 3	61
5.2.3.1	Dissoziation ins Vakuum und Massenspektrometrie – BP3	61
5.3	Vorversuch Nr. 21 – Langzeitsynthese und Dissoziation ins Vakuum	63
6	Zusammenfassung der Ergebnisse	66
6.1	MS-Ergebnisse	66
6.2	Performancefaktoren, Abscheideraten und Hydratkapazität	68
6.3	Ergebnisse im Quervergleich zu anderen Reaktortypen und Hydratsynthesetechniken	73
6.4	Synthese- und Dissoziationsdynamik	74
6.4.1	Synthesedynamik Hydratformation und die Bestimmung der Induktionszeit	75
6.4.2	Dissoziationsdynamik und Hydratzerfall	77
7	Diskussion	79
7.1	Temperaturvariation zur Beantwortung der Forschungsfrage	81
8	References	84
Anhang		89
	Plausibilisierung Druckmesswerte durch Bestimmung der Reaktorleckage	90
	Learnings und Anknüpfungspunkte	91
	Versuchsaufbau	93
Eidesstattliche Erklärung		96

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Postcombustion-, Precombustion- und Oxyfuel-Verfahren in Anlehnung an [4].	2
Abbildung 2: Entwicklung der absoluten globalen CO ₂ Abscheiderate entsprechend dem nachhaltigen Entwicklungspfad der IEA durch CCUS-Technologie bis zur Erreichung von CO ₂ Nettonullemission in 2070 [12].	3
Abbildung 3: Links: Synthetisiertes CO ₂ Gashydrat aus einer CO ₂ Gasphasenabscheidung durch thermisches Verdampfen unter Druck. Rechts: CO ₂ Gashydrat, welches sich in einem Glas Leitungswasser auflöst [21].	5
Abbildung 4: hbCC-Prozess in Anlehnung an [20].	6
Abbildung 5: Vierpunkt Ladungsmodell eines H ₂ O Moleküls nach Bjerrum [30]. Das O-Atom zentral in rot, die Protonen kovalent gebunden und in einem Winkel von 104,5° angeordnet. Die grauen Linien symbolisieren die Achse der Wasserstoffbrückenbindung zu benachbarten H ₂ O Molekülen und durch die dünnen schwarzen Linien ist der durch die vier Ladungspunkte aufgespannte Tetraeder skizziert. Benachbarte H ₂ O Moleküle bilden entsprechend der Polarität Wasserstoffbrückenbindungen zwischen einem freiem Elektronenpaar und einem Proton. Abbildung aus Quelle [21].	8
Abbildung 6: Die fünf Formtypen beziehungsweise Kristallformen der Kavitäten. Das sind die Hohlräume oder Kammern des Wirtsgitters in denen sich das Gastgasmolekül einfinden kann. Die roten Punkte symbolisieren die Sauerstoffatome der H ₂ O Moleküle. Die dunkelgrauen Linien sind die Wasserstoffbrückenbindungen. Die jeweils vierte Wasserstoffbrückenbindung eines O Atoms nach außen in das Kristallgitter ist übersichtshalber nicht dargestellt. Die Nomenklatur m ⁱ setzt sich aus Anzahl der Flächeneckpunkte in der Basis m und Anzahl der Flächen im Exponent i zusammen. Beispiel links: 5 ¹² = Ein Pentamer mit jeweils einem Sauerstoffatom an 5 Ecken. Die Kavität setzt sich aus 12 solcher Pentamere zusammen. Die hellgrauen Flächen haben keine physikalische Bedeutung und dienen der besseren Darstellung der Kavitäten[15]. Abbildung aus Quelle [21].	8
Abbildung 7: Links die schematische Darstellung einer Elementarzelle der kubischen Gashydratstruktur I. Die dargestellte Elementarzelle I besteht aus zwei Kavitäten des Typs 5 ¹² und sechs Kavitäten des Typs 5 ¹² 6 ² . In jeder Kavität ist Platz für ein Gastgasmolekül. Rechts zu sehen ist eine Übersicht aus welchen und wievielen Kavitäten die Elementarzellen der Gashydratstrukturen I, II und H zusammengesetzt sind. Unter den Strukturtypen ist die Anzahl H ₂ O Moleküle je Elementarzelle angegeben. Abbildung aus Quelle [33].	9
Abbildung 8: Phasendiagramm für ein zwei Komponenten System H ₂ O + ein Gastgas. Die vier relevanten Phasen sind I Eis, H Gashydrat, L _w flüssiges Wasser und V Dampfphase. Auf den vier Koexistenz Linien, beschrieben durch die Kürzel, liegen jeweils die drei entsprechenden Phasen im Gleichgewicht vor. Diese vier Linien unterteilen das Diagramm in die vier Phasenbereiche, in denen jeweils zwei Phasen im Gleichgewicht vorherrschen. Alle vier Koexistenz Linien schneiden sich im gemeinsamen Quadrupelpunkt Q ₁ , an welchem alle vier Phasen im thermodynamischen Gleichgewicht koexistieren. Die roten Pfeile markieren die stabile Gashydratregion. Die blaue Strichpunktlinie beschreibt den Prozess der Systemabkühlung mit gegebenem Systemdruck p _i ausgehend von dem L _w + V Phasengebiet bis zu der Temperatur T ₁ , ab welcher sich Gashydrat bildet. Abbildung in Anlehnung an [15].	12
Abbildung 9: Ein exemplarisches T, x _i – Diagramm für ein CH ₄ + H ₂ O System. Die Temperatur ist für einen Druck von etwa p ~ 5 MPa auf den Stoffmengenanteil aufgetragen. Die hellgrauen Gebiete sind binäre Phasenbebiere bei denen jeweils eine Phase Gashydrat ist. Die dunkelgraue Fläche kennzeichnet die unstöchiometrische reine Gashydratphase. Der Pfad von Punkt A' nach Punkt B'	

beschreibt die isobare Abkühlung des Systems. Das Diagramm wurde aus Quelle [39] nachgebildet. Die Abbildung stammt aus Quelle [21]..... 13

Abbildung 10: Darstellung des hbCC-Prozesses in Anlehnung an [17]. Innerhalb des Systems liegt eine Gasphase V, eine Gashydratphase H und die flüssige Wasserphase L_w vor. Sind die Gleichgewichtsbedingungen erfüllt bildet sich an der Phasengrenze V- L_w die Gashydratphase H aus. Von links kommend strömt der CO_2 reiche Gasmix in das System ein. Durch die Gashydratsynthese wird das CO_2 in der Gashydratphase aufkonzentriert und aus der Gasphase selektiv abgeschieden. Auf der rechten Seite verlässt der CO_2 arme Gasmix das System [41]. Hat sich auf der gesamten V- L_w Phasengrenzfläche eine geschlossene Gashydratschicht gebildet hemmt diese den Stofftransport für die weitere Gashydratsynthese. [21, 23]..... 15

Abbildung 11: Kontinuierlicher hbCC-Prozess in Anlehnung an den SIMTECHE CO_2 Abscheideprozess für IGCC-Kraftwerke, (IGCC – Integrated Gasification Combined Cycle) [43]. Das Synthesegas bzw. Brenngas wird im Synthesereaktor mit CO_2 gesättigten Wasser für die Gashydratformation zusammengeführt. Die Gashydrat- Wassersuspension wird gemeinsam mit dem Gasstrom in den Separationsreaktor überführt. Das aufgereinigte, CO_2 reduzierte Brenngas wird separiert und abgeführt, die Gashydrat- Wassersuspension in den Regasifizierungsreaktor weiter geleitet. Im Hydrat-Regasifizierungsreaktor wird das Gashydrat dissoziiert. Das abgeschiedene CO_2 wird zur weiteren Prozessführung abgeführt, das CO_2 gesättigte Wasser in den Hydrat Synthesereaktor rezirkuliert. Die Synthese- und Dissoziationstemperatur wird über einen Kältemittelkreislauf, z.B. mit Ammoniak, geregelt. Das Druckniveau des Feedstocks ist für die Hydratformation im Falle von Synthesegas üblicherweise ausreichend. Bei Abgas kann ein zusätzlicher Kompressionsschritt für die Anhebung des Drucks notwendig sein [43]. Abbildung in Anlehnung an Quelle [21]. 16

Abbildung 12: Qualitative Beschreibung Induktionszeitpunkt, Gasaufnahme und Hydratsyntheserate. Phase 1: Die Induktionszeitspanne ist beendet wenn die Gasaufnahme zu steigen beginnt. In dieser Phase befindet sich das System in der stabilen Gashydratphase. Aufgrund von Metastabilität beginnt die Gashydratformation erst zum Induktionszeitpunkt. Phase 2: Die Gasaufnahme steigt sehr schnell aufgrund von starker Gashydratformation. Im Gashydrat werden die Gasmoleküle mit einer größeren Dichte als in der Gasphase aufkonzentriert. Die Hydratsyntheserate ist die Ableitung der Gasaufnahme – sprich die Steigung der Kurve. Phase 3: Wird das verfügbare H_2O für die Gashydratsynthese aufgebraucht, nimmt die Steigung ab und die Gasaufnahmekurve flacht ab. Phase 4: Eine finale Gasaufnahme bzw. Hydratsyntheserate hat sich eingestellt [15, 41] Abbildung aus Quelle [15]. 17

Abbildung 13: Darstellung von P,x-Diagrammen eines $CO_2 + N_2 + H_2O$ Systems mit 1 mol% H_2O . Auf Diagramm (a) sind 5 Isothermen von 233 K bis 274 K dargestellt. Vor allem für $N_2 + CO_2$ Gasmische mit geringem CO_2 Stoffmengenanteil, typisch für Postcombustion Stoffströme, zeigt sich, dass mit niedrigerer Synthesetemperatur ein maßgeblich niedriger Synthesedruck einhergeht. Abbildung (b) zeigt die 233 K Isotherme aus dem Diagramm (a) im Detail. Zwischen den Zweiphasen-Koexistenzlinien der 233 K Isotherme liegt das Zweiphasengebiet Dampf und Hydrat. Links darunter ist die gasförmige Dampfphase und rechts darüber die reine Gashydratphase. Wird nun ein Feedstock mit Stoffmengenanteil y bei gegebenem Druckniveau und 233 K zugeführt, bildet sich Gashydrat mit einem Stoffmengenanteil $x > y$ und der CO_2 Stoffmengenanteil des Feedstocks wird durch die Hydratformation auf einen Stoffmengenanteil $y_{min} < y$ reduziert [38, 47] Abbildung aus Quelle [47]. 19

Abbildung 14: Hierarchische Übersicht der drei Hauptkategorien zur Einteilung von hbCC-Experimenten. Kategorisierung nach der Art des Gashydrates, dem Reaktortyp und der Hydratsynthesetechnik respektive der Prozessführung. Die Art des Gashydrates ist bestimmt durch das hydratformierende Gastgas, die Anwesenheit von thermodynamischen Promotoren, generell durch die Zusammensetzung des initialen Gasmisches. Kinetische Promotoren haben Einfluss auf die Dynamik der Gashydratsynthese und Dissoziation. Der Reaktortyp beeinflusst maßgeblich

Stofftransport und Wärmetransportphänomene durch zum Beispiel reaktorspezifische Manipulation der Phasengrenzfläche. Die unterschiedlichen Hydratsynthesetechniken führen äußerst wahrscheinlich zu einer für die Synthesetechnik typische Kinetik [19]. Abbildung in Anlehnung an [19]. 20

Abbildung 15: Vereinfachte Darstellung der Standard Reaktortypen. a) Filmreaktor: Gashydratfilm bildet sich auf der Phasengrenzfläche zwischen H_2O und Gas [17, 49]. b) Rührkessel: Das Wasser wird mit einem Rührer gemischt. c) Festbettreaktor: Der Reaktor ist mit einer Schüttung beziehungsweise einer Packung befüllt. Für das Festbett FB werden Geometrien zur Maximierung der Oberfläche verwendet. Das sind zum Beispiel Glaskugeln oder Metallgitter. Für hbCC werden auch poröse Medien wie Kieselsand, Kieselgel oder Polyurethanschaum verwendet. d) Blasensäulenreaktor: Die stehende Wassersäule wird von Gasblasen die von unten zugeführt werden durchströmt. Darstellung in Anlehnung an [40] und [19]. 22

Abbildung 16: Darstellung der Gashydratsynthese durch Thermisches Verdampfen unter Druck, kurz PTE [23]. Auf dem Reaktorboden wird das flüssige $H_2O_{(l)}$ aufgebracht. Das Reaktorvolumen ist mit Gasgemisch oder Reingas unter Druck gesetzt. Das $H_2O_{(l)}$ wird verdampft und über den Temperaturgradienten an den Syntheseort transportiert. Die Gashydratformation erfolgt dort direkt aus der Gasphase beim Aufeinandertreffen vom gashydratformierenden Gastgas und gasförmigen $H_2O_{(g)}$. Man spricht deshalb auch von Gasphasenabscheidung. Vice versa kann durch Anpassung von Druck und Temperatur, auf ein nichtstabiles Niveau für Gashydrat, der Zerfall des Gashydrates, sprich der Dissoziationsprozess umgesetzt werden. Abbildung aus Quelle [21]. 24

Abbildung 17: Darstellung der Hydratformation unterschiedlicher Hydratsynthesetechniken. a) Hydratformation an der Flüssig-Gasphasengrenzfläche zwischen Wasser $H_2O_{(l)}$ und Gastgas. b) Hydratformation an der Fest-Gasphasengrenzfläche zwischen Eis $H_2O_{(s)}$ und Gasgas. c) Hydratformation an der Substratoberfläche oder auf der initialen Hydratschicht direkt aus der Gasphase mit Gastgas und Wasserdampf $H_2O_{(g)}$. Abbildung aus Quelle [23]. 25

Abbildung 18: Empirisches Phasendiagramm für ein binäres CO_2-H_2O System. Die p,T Synthesebedingungen für die PTE-Experimente von Arzbacher et al. sind durch die roten Punkte markiert [54]. Das Phasendiagramm wurde aus den experimentellen Daten der Studien [55–59] in Quelle [41] zusammengefasst. 26

Abbildung 19: Dissoziationsdruckkurve aufgenommen während der subsequenten Dissoziationsphase direkt nach der Entspannung des Reaktors auf 1 atm nach Abschluss der Synthesephase. Das untere Diagramm zeigt die Substrattemperatur und die Heizrampe für die vollständige Dissoziation des Gashydrates nach 60 min [54]. 30

Abbildung 20: Auswirkung der Induktionszeit auf den Selbsterhaltungsgrad Φ . Die Synthesebedingungen für die Experimente in der Legende sind in Tabelle 2 ersichtlich [54]. 31

Abbildung 21: Zeitrafferserie aus Quelle [54]. Links, a), die Ergebnisse für die Synthese beziehungsweise der Hydratformation am Substratteller jeweils für einen Synthesedruck von 10 bar und 20 bar. Von Zeile 2 auf Zeile 3 passiert die Nukleation unter einer Minute, die initiale Hydratschicht hat sich gebildet. Die größeren Wassertrofen bilden sich aufgrund der längeren Induktionszeit im Vergleich zu der Synthese bei 20 bar. Die Zeitstempel referenzieren zu den 6h Synthesedauer. Rechts, b) die Ergebnisse für die subsequente Dissoziation des synthetisierten Gashydrates. Die Zeitstempel referenzieren auf den Startzeitpunkt der Heizrampe, siehe Abbildung 19. Nach 85 s erfolgt die vollständige Freisetzung des Gases aus der Gashydratstruktur. Nach 110 s beginnt die das noch verbliebene Gashydrat zu schmelzen [54]. 32

Abbildung 22: PTE Reaktor- und Versuchsschema. 33

Abbildung 23: Massenspektrum der Referenzmessung des Flaschengases bekannter Zusammensetzung. Die gemessenen Stoffmengenanteile des Flaschengases sind $X_{N_2} = 0,8561$ und $X_{CO_2} = 0,1439$. Die Abweichung der MS-Messung von der Spezifikation des Herstellers liegt unter einem Prozentpunkt. Die Zusammensetzung des Flaschengases ist mit $X_{CO_2} = 0,1501 \pm 0,003$ spezifiziert. Der absolute Ionenstrom für $m/z = 28$ beträgt $I_C = 3,26 \cdot 10^{-9}$ A.....	36
Abbildung 24: Die zwei Arten der Prozessführung. Erstens: Synthese mit anschließender Entspannung des Reaktors gegen Atmosphäre und subsequenter Dissoziation zur Untersuchung Dissoziationsdynamik anhand der Zeitrafferfotografie und des Dissoziationsdruckverlaufes. Zweitens: Synthese mit anschließender Evakuierung des Reaktors durch die Vakuumpumpe und subsequenter Dissoziation des Gashydrates in den evakuierten Reaktor zur Bestimmung der Zusammensetzung des freigesetzten Gasgemisches durch die Massenspektrometrie.	37
Abbildung 25: Versuch Nr. 18. Das Prozessdiagramm für das gesamte Synthese- und Dissoziationsexperiment ist abgebildet. Im oberen Diagramm ist die Synthesetemperatur T_t am Substrat und die Verdampfungstemperatur T_b der Alubase am Reaktorboden aufgetragen. Über den Synthesezeitraum beträgt die mittlere Synthesetemperatur am Substrat $T_t = -22,8$ °C. Das untere Diagramm zeigt den Reaktordruckabsolutdruck über die Zeit. Die vertikalen Strichlinien markieren den Zeitpunkt ausgewählter Zeitrafferaufnahmen aus Abbildung 26.	39
Abbildung 26: Nahaufnahme des Substrates zur Beobachtung der Hydratformation. Zeitrafferfotoreihe der Synthese und Hydratformation aus Versuch Nr. 18. Die Synthesebedingungen zu den entsprechenden Zeitpunkten können in Abbildung 25 anhand der vertikalen Strichlinien zugeordnet werden. Zeile 1 und Zeile 2 sind ausgewählte Aufnahmen während dynamischer Temperatur- und Druckbedingungen. Der Reaktor wird in diesem Zeitraum auf die konstanten Syntheseparameter gefahren. Zeile 3 und Zeile 4 zeigen die Hydratformation unter konstantem Druck- und Temperaturniveau. Synthesedruck $p_s = 41,8$ bar(a) und Synthesetemperatur am Substrat $T_t = -22,8$ °C. Der Induktionszeitpunkt $t = 61$ min ist unterstrichen hervorgehoben. Der Durchmesser des Substrattellers beträgt 18 mm.	41
Abbildung 27: Das Prozessdiagramm für die Dissoziationsphase aus Versuch Nr. 18. Auszug aus dem Prozessdiagramm, Abbildung 25. Im oberen Diagramm ist die Dissoziationstemperatur T_t am Substrat und die Verdampfungstemperatur T_b der Alubase am Reaktorboden aufgetragen. Das untere Diagramm zeigt den Reaktorrelativdruck über die Zeit. Der Druckanstieg resultiert aus der Dissoziation des Gashydrates am Substrat. In der ersten Stunde zerfällt das Gashydrat während der Reaktor konstant auf Synthesetemperatur gehalten wird. In der zweiten Stunde wird die Temperatur am Substrat bis zur vollständigen Dissoziation des Hydrats angehoben. Die vertikalen Strichlinien markieren den Zeitpunkt ausgewählter Zeitrafferaufnahmen aus Abbildung 28.	43
Abbildung 28: Zeitrafferfotoreihe Dissoziationsphase aus Versuch Nr. 18. Druck- und Temperaturbedingungen zum jeweiligen Aufnahmezeitpunkt sind durch die vertikalen Strichlinien in Abbildung 27 gekennzeichnet. Die Dissoziationsphase besteht aus zwei Schritten. 1) Dissoziation bei konstanter Reaktortemperatur, die Selbsterhaltungsphase, bis $t = 68$ min. 2) Sukzessive Erhöhung der Substrattemperatur bis zur vollständigen Dissoziation des Gashydrats, ab $t = 68$ min. Zum Zeitpunkt $t = 82$ min steigt die Substrattemperatur über $T_t = 0$ °C. Das Gashydrat zerfällt zwischen $t = 82$ min und $t = 83$ min vollständig aufgrund des T_t Nulldurchgangs. Der Durchmesser des Substrattellers beträgt 18 mm.	44
Abbildung 29: Betriebspunkt 1. Prozessdiagramm aus Versuch Nr. 30. Synthese- und Dissoziationsexperiment bei einer mittleren Synthesetemperatur von $T_t = -18$ °C und einem mittleren Synthesedruck von $p_s = 40,5$ bar(a). Die Synthesezeit beträgt $t_{syn} = 6$ h.	47

Abbildung 30: Betriebspunkt 1, Auszug des Prozessdiagramms für die Dissoziationsphase aus Versuch Nr. 30, Abbildung 29. Im oberen Diagramm ist die Dissoziationstemperatur T_t am Substrat und die Verdampfungstemperatur T_b der Alubase am Reaktorboden aufgetragen. Das untere Diagramm zeigt den Reaktorrelativdruck über die Zeit. Der Druckanstieg resultiert aus der Dissoziation des Gashydrates am Substrat. In der ersten Stunde zerfällt das Gashydrat während der Reaktor konstant auf Synthesetemperatur gehalten wird. In der zweiten Stunde wird die Temperatur am Substrat bis zur vollständigen Dissoziation des Hydrats angehoben. Während des Nulldruckgangs der Substrattemperatur T_t ist ein sprunghafter Anstieg des Reaktordrucks zu beobachten. Zu diesem Zeitpunkt zerfällt das Gashydrat gesamthaft und instantan..... 48

Abbildung 31: Betriebspunkt 1. Prozessdiagramm aus Versuch Nr. 31. Dissoziation ins Vakuum bei einer mittleren Synthesetemperatur von $T_t = -16,5\text{ °C}$ und einem mittleren Synthesedruck $p_s = 38,9\text{ bar(a)}$. Die Synthesezeit beträgt $t_{syn} = 6,5\text{ h}$. Aufgrund einer zu großen Reaktorleckage wird nach 5 h und 45 min der Reaktordruck auf 40 bar(a) korrigiert. 50

Abbildung 32: Massenspektrum Versuch Nr. 31. Das Spektrum zeigt die Zusammensetzung des freigesetzten Gasgemisches nach vollständiger Dissoziation des Gashydrats in den evakuierten Reaktor. Die Intensitäten sind auf den Basispeak der Atommasse 28 u des N_2 Moleküls normiert. Die zwei weiteren Molekülpeaks sind 44 u für CO_2 und 18 u für H_2O . Bei den anderen Peaks handelt es sich um Isotope oder Molekülfragmente. Die m/z peaks sind den Molekülen zugeordnet: N_2 in schwarz, CO_2 in hellgrau kreuzschraffiert und H_2O in dunkelgrau schraffiert. Der absolute Ionenstrom für $m/z = 28$ beträgt $IC = 6,61 \cdot 10^{-10}\text{ A}$. Die Stoffmengenanteile des Gasgemisches im Hydrat sind $X_{N_2} = 0,73$ und $X_{CO_2} = 0,27$ 51

Abbildung 33: Betriebspunkt 2. Prozessdiagramm aus Versuch Nr. 34. Synthese- und Dissoziationsexperiment bei einer mittleren Synthesetemperatur von $T_t = -30\text{ °C}$ und einem mittleren Synthesedruck $p_s = 42,7\text{ bar(a)}$. Die Synthesezeit beträgt $t_{syn} = 7\text{ h }45\text{ min}$ 55

Abbildung 34: Betriebspunkt 2, Auszug des Prozessdiagramms für die Dissoziationsphase aus Versuch Nr. 34, Abbildung 33. Im oberen Diagramm ist die Dissoziationstemperatur T_t am Substrat und die Verdampfungstemperatur T_b der Alubase am Reaktorboden aufgetragen. Das untere Diagramm zeigt den Reaktorrelativdruck über die Zeit. Der Druckanstieg resultiert aus der Dissoziation des Gashydrates am Substrat. In der ersten Stunde zerfällt das Gashydrat während der Reaktor konstant auf Synthesetemperatur gehalten wird, die Selbsterhaltungsphase. In der zweiten Stunde wird die Temperatur am Substrat bis zur vollständigen Dissoziation des Hydrats angehoben. Während des Nulldruckgangs der Substrattemperatur T_t ist ein sprunghafter Anstieg des Reaktordrucks zu beobachten. Zu diesem Zeitpunkt zerfällt das Gashydrat gesamthaft. 56

Abbildung 35: Betriebspunkt 2. Prozessdiagramm aus Versuch Nr. 33. Dissoziation ins Vakuum bei einer mittleren Synthesetemperatur von $T_t = -31,5\text{ °C}$ und einem mittleren Synthesedruck $p_s = 40\text{ bar(a)}$. Die Synthesezeit beträgt $t_{syn} = 6\text{ h }4\text{ min}$ 57

Abbildung 36: Massenspektrum Versuch Nr. 33. Das Spektrum zeigt die Zusammensetzung des freigesetzten Gasgemisches nach vollständiger Dissoziation des Gashydrats in den evakuierten Reaktor. Die Intensitäten sind auf den Basispeak der Atommasse 44 u des CO_2 Moleküls normiert. Die zwei weiteren Molekülpeaks sind 28 u für N_2 und 18 u für H_2O . Bei den anderen Peaks handelt es sich um Isotope oder Molekülfragmente. Die m/z peaks sind den Molekülen zugeordnet: N_2 in schwarz, CO_2 in hellgrau kreuzschraffiert und H_2O in dunkelgrau schraffiert. Der absolute Ionenstrom für $m/z = 44$ beträgt $IC = 6,15 \cdot 10^{-10}\text{ A}$. Die Stoffmengenanteile des Gasgemisches im Hydrat sind $X_{N_2} = 0,35$ und $X_{CO_2} = 0,65$ 58

Abbildung 37: Betriebspunkt 3. Prozessdiagramm aus Versuch Nr. 37. Dissoziation ins Vakuum bei einer mittleren Synthesetemperatur von $T_t = -41,8\text{ °C}$ und einem mittleren Synthesedruck $p_s = 37,5\text{ bar(a)}$. Die Synthesezeit beträgt $t_{syn} = 7\text{ h } 20\text{ min}$ 61

Abbildung 38: Massenspektrum Versuch Nr. 37. Das Spektrum zeigt die Zusammensetzung des freigesetzten Gasgemisches nach vollständiger Dissoziation des Gashydrats in den evakuierten Reaktor. Die Intensitäten sind auf den Basispeak der Atommasse 44 u des CO_2 Moleküls normiert. Die zwei weiteren Molekülpeaks sind 28 u für N_2 und 18 u für H_2O . Bei den anderen Peaks handelt es sich um Isotope oder Molekülfragmente. Die m/z peaks sind den Molekülen zugeordnet: N_2 in schwarz, CO_2 in hellgrau kreuzschraffiert und H_2O in dunkelgrau schraffiert. Der absolute Ionenstrom für $m/z = 44$ beträgt $IC = 4,56 \cdot 10^{-10}\text{ A}$. Die Stoffmengenanteile des Gasgemisches im Hydrat sind $X_{\text{N}_2} = 0,34$ und $X_{\text{CO}_2} = 0,66$ 62

Abbildung 39: Versuch Nr. 21. Vorversuch für die Messreihe zur Evaluierung des optimalen Betriebspunktes für die CO_2 Gasphasenabscheidung. Die Synthese erfolgt über $t_{syn} = 15\text{ h } 15\text{ min}$ bei einem Synthesedruck von $p_s = 35\text{ bar(a)}$. Die Synthesetemperatur am Substrat beträgt $T_t = -27\text{ °C}$. Das Gashydrat wird direkt ins Vakuum dissoziiert und die MS-Messung erfolgt kontinuierlich und parallel zum Dissoziationsprozess für 45 min während der Selbsterhaltungsphase. 64

Abbildung 40: Massenspektrum Versuch Nr. 21. Das Spektrum zeigt die Zusammensetzung des freigesetzten Gasgemisches nach vollständiger Dissoziation des Gashydrats in den evakuierten Reaktor. Die Intensitäten sind auf den Basispeak der Atommasse 18u des H_2O Moleküls normiert. Die zwei weiteren Molekülpeaks sind 28 u für N_2 und 44 u für CO_2 . Bei den anderen Peaks handelt es sich um Isotope oder Molekülfragmente. Die m/z peaks sind den Molekülen zugeordnet: N_2 in schwarz, CO_2 in hellgrau kreuzschraffiert und H_2O in dunkelgrau schraffiert. Der gemittelte absolute Ionenstrom für $m/z = 18$ beträgt $IC = 2,8 \cdot 10^{-10}\text{ A}$. Die Stoffmengenanteile des Gasgemisches im Hydrat sind $X_{\text{N}_2} = 0,51$ und $X_{\text{CO}_2} = 0,49$ 64

Abbildung 41: Gegenüberstellung der MS Messergebnisse sortiert nach der Synthesetemperatur T_t . Dargestellt sind die Stoffmengenanteile des freigesetzten Gasgemisches aus dem Gashydrat nach Dissoziation beziehungsweise für RM die Zusammensetzung des Flaschengases. Von links nach rechts: RM ist die Referenzmessung des Flaschengases. BP1 ist die MS-Messung für Betriebspunkt 1. MS21 ist die MS-Messung für den Vorversuch der Langzeitsynthese Nr. 21. BP2 steht für Betriebspunkt 2 und BP3 für Betriebspunkt 3 mit entsprechenden Synthesebedingungen. 66

Abbildung 42: Darstellung der Performancefaktoren S.F für die Temperaturvariation BP1 bis BP3 inklusive des Langzeitsyntheseversuchs MS21. Der Separationsfaktor S.F ist ein Maß für die Selektivität der CO_2 Gasphasenabscheidung. Es ist ein klarer Trend erkennbar. Eine tiefere Synthesetemperatur führt zu höheren Performancefaktoren. Die CO_2 Abscheidung ist bei tieferen Synthesetemperaturen selektiver und effizienter. Der optimale Betriebspunkt der CO_2 Gasphasenabscheidung im Bereich der Temperaturvariation ist BP3. 70

Abbildung 43: Vergleich der Dissoziationsdruckkurve für BP1 in schwarzer Volllinie und BP2 in blauer Strichlinie. Die Dissoziationsdruckkurve startet direkt nach der Entspannung des Reaktors auf Atmosphäre nach abgeschlossener Synthesephase zum Zeitpunkt $t = 0\text{ h}$. Die ersten 60 min wird der Reaktor konstant auf Synthesetemperaturniveau gehalten. Der Druckanstieg resultiert aus dem dissoziierenden Gashydrat und der daraus freigesetzten Gasmenge. BP1 Synthesebedingungen $p_s = 38,9\text{ bar(a)}$ und $T_t = -16,5\text{ °C}$, BP2 Synthesebedingungen $p_s = 40\text{ bar(a)}$ und $T_t = -31,5\text{ °C}$ 71

Abbildung 44: Versuch Nr. 18: Nukleation und Formation der initialen Gashydratschicht am Substrat bei einer Substrattemperatur $T_t = -26,8\text{ °C}$ und einem Reaktordruck $p_s = 34,12\text{ bar(a)}$ nach einer Induktionszeit von $t_{ind} = 27\text{ min}$ zum Zeitpunkt $t = 61\text{ min}$. Das Erscheinungsbild der Substratoberfläche ändert sich von zu Beginn hell glänzend zu einer dunkleren matten Reflexion zum Zeitpunkt der

Nukleation $t = 61$ min. Zu Beobachten ist die instantane Änderung von den initial diffusen Grenzlinien einzelner Bereiche zu Grenzlinien klarer Kontur. Weiters ist eine Änderung der Reflexion an der Hydratschicht zu erkennen. Die einzelnen Bereiche ändern Ihre Form nicht mehr nach der instantanen Ausbildung der klaren Grenzlinien, vgl. $t = 63$ min mit $t = 85$ min. Die Abbildung ist ein Auszug aus Abbildung 26. Der Durchmesser des Substrattellers beträgt 18 mm. 75

Abbildung 45: Vorversuch Nr.22: Nukleation zum Zeitpunkt 13:09, $t_{ind} = 24$ min nach dem Start der Temperaturspreizung zwischen T_t und T_b . Zum Zeitpunkt der Nukleation beträgt die Substrattemperatur $T_t = -27,5$ °C, die Verdampfungstemperatur $T_b = -10$ °C und der Reaktordruck $p_s = 34,12$ bar(a). 25 min später zum Zeitpunkt 10:56 sind die Hydratstrukturen bereits gut erkennbar. 76

Abbildung 46: Vorversuch Nr.23: Nukleation zum Zeitpunkt 10:31, $t_{ind} = 27$ min nach dem Start der Temperaturspreizung zwischen T_t und T_b . Zum Zeitpunkt der Nukleation beträgt die Substrattemperatur $T_t = -28,1$ °C, die Verdampfungstemperatur $T_b = -10$ °C und der Reaktordruck $p_s = 31,93$ bar(a). 25 min später zum Zeitpunkt 10:56 sind die Hydratstrukturen bereits gut erkennbar. 76

Abbildung 47: Versuch Nr. 18: Dissoziation des synthetisierten Gashydrats und dessen vollständiger und augenblicklicher Zerfall zum Zeitpunkt des Nulldurchgangs. Zwischen $t = 82$ min und $t = 83$ min durchläuft das Substrat die 0°C Grenze in den positiven Gradbereich aufgrund der aktivierten Heizrampe. Nach den ersten 60 min der Dissoziationsphase unter stabilen Synthesetemperaturbedingungen wird für die zweite Dissoziationsphase der Reaktor auf 20°C geregelt um den vollständigen Zerfall des Gashydrats herbei zu führen..... 77

Abbildung 48: Dissoziationsdruckkurve und Prozessdiagramm für Versuch Nr. 18. Die vertikalen Strichlinien markieren die Zeitstempel der Fotoaufnahmen. Zum Zeitpunkt $t = 82$ min erfolgt ein sprunghafter Druckanstieg während das Gashydrat vollständig dissoziiert. 78

Abbildung 49: Vergleich des initial abgelagerten H₂O auf dem Substratteller zu Beginn des Syntheseexperimentes: a) Hydratsynthese aus reinem CO₂ Gas bei 10 bar und $-8,15$ °C. Das H₂O kondensiert auf dem Substratteller in Form von großen Wassertropfen bevor sich die initiale Hydratschicht 1 min später darauf bildet, vgl. Abbildung 21 [54]. b) Hydratsynthese aus reinem CO₂ Gas bei 20 bar und $-8,15$ °C. Ident zu a) kondensiert das H₂O auf dem Substratteller, es bildet sich eine flüssige Übergangsphase bevor sich der initiale Hydratfilm 1 min später darauf bildet [54]. c) Hydratsynthese aus dem 0,85 N₂ + 0,15 CO₂ Gasgemisch bei 34,12 bar und $-26,8$ °C. Das H₂O resublimiert direkt auf dem Substrat ohne flüssige Übergangsphase. Der Durchmesser des Substrattellers beträgt 18 mm. 79

Abbildung 50: Darstellung eines p,x-Diagramm für ein CO₂ + N₂ + H₂O System mit 1 mol% H₂O für. Tatsächlich liegen im Reaktor 2,78 mmol H₂O für die CO₂ Gasphasenabscheidung durch PTE vor. Zwischen den Zweiphasen-Koexistenzlinien der Isothermen liegt das Zweiphasengebiet Dampf und Hydrat vor. Links darunter ist die gasförmige Dampfphase und rechts darüber die reine Gashydratphase [47]. Durch die relative Distanz zwischen Betriebspunkt und Phasengrenzlinien der Isothermen kann die treibende Kraft für die Induktion der Hydratsynthese abgeschätzt werden. Als roter Punkt ist der Betriebspunkt mit der Zusammensetzung des initialen Gasgemisches bei $p_s = 40$ bar(a) Synthesedruck ersichtlich. 82

Abbildung 51: Gegenüberstellung des Synthesedruckverlaufs für Betriebspunkt 1, (Nr. 30 und Nr. 32_2), und Betriebspunkt 2, (Nr. 34 und Nr. 35). Aufgrund der tieferen Klimaschranktemperatur $T_0 = -44$ °C bei BP2 im Vergleich zu $T_0 = -35$ °C bei BP1. Treten vermehrt Leckageprobleme auf. Bei der trockenen Prozessführung BP2 tritt eine erheblich größerer Leckage auf. Der Druck sinkt um mehr als 1 bar über den gesamten Synthesezeitraum. Der Druckanstieg von BP1 nass resultiert aus dem kurzzeitigen Ausfall des Klimaschranks und der Erwärmung des Reaktorvolumens. 90

Abbildung 52: Gegenüberstellung der Dissoziationsdruckkurven für BP1 und BP2 jeweils mit nasser, (blau) , und trockener, (schwarz), Prozessführung. Nach den ersten 60 min wird jeweils die Heizrampe gestartet. Bei der trockenen BP2 Prozessführung sinkt der Druck nach 1,25 h aufgrund einer Leckage auf 0 bar(g). Bei Vergleich der BP1 Dissoziationsdruckkurven kann der Druckanstieg aufgrund des freigesetzten Gases aus dem dissoziierenden Gashydrat gut nachverfolgt werden..... 91

Abbildung 53: Ausbildung dendritischer Eiskristalle auf dem Substratteller von ausgewählten Vorversuchen. Die Kristalle bilden sich während das Substrat auf die Synthesezieltemperatur von $T_t = -35\text{ °C}$ gefahren wird. Die Verdampfungs-temperatur beträgt $T_b = 20\text{ °C}$. Der Reaktor ist mit dem $\text{N}_2 + \text{CO}_2$ Gasgemisch gespült und es herrscht Atmosphärendruck während sich die Kristalle bilden. 92

Abbildung 54: Reaktor im Klimaschrank. Die Leitungen werden durch das Handloch isoliert auf die Außenseite des Klimaschranks geführt wo sich die Absperrorgane und die gesamte Messtechnik befindet..... 93

Abbildung 55: Überblick auf das gesamte Versuchssetup. Der Reaktor aus Abbildung 54 befindet sich im Klimaschrank. Über das Handloch führen alle Verbindungen nach außen zu der Messtechnik. Direkt am Schrank sind die Druckmessumformer und Absperrorgane. An dieser Stelle ist die Gasflasche mit dem Synthesegasgemisch angeschlossen. Am Ausgang kann gegen Atmosphäre entlüftet oder Richtung Nadelventil des Massenspektrometers geöffnet werden..... 94

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Vergleich ausgewählter hbCC Performance Ergebnisse aus einem CO ₂ + N ₂ Gasgemisch mit und ohne Promotoren. Die Werte der CO ₂ Stoffmenge Hydrat und Gas, sind die Stoffmengenanteile welche am Ende des Experiments vorherrschen [41].	23
Tabelle 2: Syntheseparamter und Synthesedauer der Versuchsreihe aus [54]. p ₀ entspricht dem Synthesedruck für die erste Stunde der Synthesephase. p ₁ wird nach der ersten Stunde für den Rest der Synthesephase eingestellt. Die Synthesetemperatur T _t am Substrat beträgt für alle Experimente T _t = 265 K das entspricht T _t = - 8,15 °C.	29
Tabelle 3: Referenzmessung des Flaschengases und Plausibilisierung der MS-Messung.	35
Tabelle 4: Zusammenfassung der durchgeführten Experimente. Bei den Dynamikexperimenten wird durch Zeitrafferaufnahmen und Prozessdiagramme die Hydratformations- und Dissoziationskinetik untersucht. Die drei Betriebspunkte BP1 bis BP3 kategorisieren jeweils die p,T-Bedingungen der Synthesetemperaturvariation zur Bestimmung der maximalen Abscheiderate. Nr. 21 ist ein mitberücksichtigter Vorversuch für die Gegenüberstellung der Massenspektrometrie Ergebnisse.	38
Tabelle 5: Übersicht der durchzuführenden Betriebspunkte und Synthesebedingungen zur Untersuchung der CO ₂ Gasphasenabscheidung.	45
Tabelle 6: Gegenüberstellung der Dissoziationsdynamik beziehungsweise der Dissoziationsdruckkurve aus Versuch Nr. 18 und Nr. 30. Die Synthesebedingungen der beiden Versuche sind auf vergleichbarem Niveau.	49
Tabelle 7: Zusammensetzung des freigesetzten Gasgemisches aus dem dissoziierten Gashydrat, Versuch Nr. 31. Synthesetemperatur T _t = -16,5 °C und mittlerer Synthesedruck p _s = 38,9 bar(a). Die Synthesezeit beträgt t _{syn} = 6,5 h.	52
Tabelle 8: Experimentelle Daten und Ergebnisse aus Versuch Nr. 30 und Nr.31 für die Extremwertbetrachtung. Mit der idealen Hydrationszahl werden die Extremwerte für das abgeschiedene Gas im Gashydrat und das verbleibende Synthesegasgemisch im Reaktor berechnet.	53
Tabelle 9: Wichtige experimentelle Daten aus Versuch Nr. 30 und Nr. 31 für die Berechnung der Hydratkapazität, der Abscheiderate und des realen molaren Wasser zu Gas Verhältnis.	54
Tabelle 10: Gegenüberstellung der Dissoziationsdynamik beziehungsweise der Dissoziationsdruckkurve aus Versuch Nr. 18 und Nr. 30. Die Synthesebedingungen der beiden Versuche sind auf vergleichbarem Niveau.	57
Tabelle 11: Zusammensetzung des freigesetzten Gasgemisches aus dem dissoziierten Gashydrat, Versuch Nr. 33. Synthesetemperatur T _t = -31,5 °C und mittlerer Synthesedruck p _s = 38,9 bar(a). Die Synthesezeit beträgt t _{syn} = 6,5 h.	58
Tabelle 12: Experimentelle Daten und Ergebnisse aus Versuch Nr. 33 und Nr.34 für die Extremwertbetrachtung. Mit der idealen Hydrationszahl werden die Extremwerte für das abgeschiedene Gas im Gashydrat und das verbleibende Synthesegasgemisch im Reaktor berechnet.	59
Tabelle 13: Wichtige experimentelle Daten aus Versuch Nr. 33 und Nr. 34 für die Berechnung der Hydratkapazität, der Abscheiderate und des realen molaren Wasser zu Gas Verhältnis.	60
Tabelle 14: Zusammensetzung des freigesetzten Gasgemisches aus dem dissoziierten Gashydrat, Versuch Nr. 37. Synthesetemperatur T _t = -41,5 °C und mittlerer Synthesedruck p _s = 37,5 bar(a). Die Synthesezeit beträgt t _{syn} = 6,5 h.	63

Tabelle 15: Zusammensetzung des freigesetzten Gasgemisches aus dem dissoziierten Gashydrat, Versuch Nr. 21. Synthesetemperatur $T_t = -27\text{ °C}$ und Synthesedruck $p_s = 35\text{ bar(a)}$. Die Synthesezeit beträgt $t_{syn} = 15\text{ h } 15\text{ min}$	65
Tabelle 16: Gegenüberstellung MS Messergebnisse in Tabellenform. X_n sind die Stoffmengenanteile im nassen gas, X_t die Stoffmengenanteile des trockenen Gases. T_t ist die Substrattemperatur während der Hydratformation im Syntheseschritt und p_s der gemittelte absolute Synthesedruck im Reaktor. Die Stoffmengenanteile widerspiegeln die Zusammensetzung des freigesetzten Gasgemisches aus dem dissoziierten Gashydrat beziehungsweise die Zusammensetzung des Flaschengases der Referenzmessung.	67
Tabelle 17: Zusammenfassung ausgewählter Ergebnisse aller Versuche inklusive der Synthsetemperaturvariation zur Bestimmung des optimalen Betriebspunktes für die CO_2 Gasphasenabscheidung. Die Ergebnisse der Temperaturvariation sind in den Spalten Betriebspunkt BP1 bis BP3 zu finden. Zur gesamthaften Darstellung aller relevanten Ergebnisse sind auch die Teilergebnisse aus der Zeitrafferfotografie, Nr. 18 und der Langzeitsynthese MS21 dargestellt. Für BP3 kann nur das MS-Experiment durchgeführt werden. Die hohe Leckagerate aufgrund der tiefen Temperatur ermöglicht keine stabile Prozessführung für das Dissoziationsdruckverlauf Experiment. Die berechnete Abscheiderate und Kapazität des Gashydrates sind für BP1 und BP2 ersichtlich. Die Induktionszeit t_{ind} kann nur durch die Zeitrafferfotografie, Versuch Nr. 18, bestimmt werden.....	69
Tabelle 18: Abscheideraten, Gashydratkapazität und reales molares H_2O zu $\text{CO}_2 + \text{N}_2$ Verhältnis für die Temperaturvariaion.	71
Tabelle 19: Gegenüberstellung der Synthesebedingungen, Stoffmengenanteile und Performancefaktoren dieser Arbeit mit ausgewählten Studien [41] zu hbCC-Verfahren aus einem $\text{CO}_2 + \text{N}_2$ Synthesegasgemisch vergleichbarer Zusammensetzung. a) bis e) sind die Ergebnisse aus den Studien. BP1 bis BP3 sind die Ergebnisse aus der Temperaturvariation zur Bestimmung des optimalen Betriebspunktes und in Spalte MS21 sind die Ergebnisse aus der Langzeitsynthese ersichtlich.	73
Tabelle 20: Übersicht der Induktionszeiten und Synthesebedingungen der CO_2 Gasphasenabscheidung aus Versuch Nr. 18, Nr. 22 und Nr. 23.	76
Tabelle 21: Übersicht wichtiger Dissoziationsdruckwerte p_d während der Dissoziationsphase für Versuch Nr.18, Nr.30 und Nr.34. Bei Erreichen einer stabilen Synthesetemperatur T_t zu Beginn der Synthesephase wird für die Hydratformation jedes Versuchs ein Synthesedruck von 40 bar(a) eingesetzt. Der Selbsterhaltungsgrad Φ quantifiziert den Selbterhaltungseffekt.....	80
Tabelle 22: Gegenüberstellung der Synthesebedingungen, abgeschiedenen Gasmenge und realem molaren H_2O zu Gastgasverhältnis für Betriebspunkt BP1 und Betriebspunkt BP2.	83
Tabelle 23: Molekülfragmenttabelle für die Zuordnung der Atommassen zu den Fragmenten und deren möglichen Ursprungsmolekülen. Tabellenauszug aus der Produktspezifikation des Prisma QME-200 Quadrupol Massenspektrometers von Pfeiffer Vacuum [70]. Die Schattierung ist den Molekülen zugeordnet. Dunkelgrau N_2 , Hellgrau CO_2 und ohne Schattierung H_2O	89
Tabelle 24: Messsmitteltabelle.....	95
Tabelle 25: Arbeitsmittel.....	95
Tabelle 26: Arbeitsstoffe.	95

Abkürzungsverzeichnis

IEA	International Energy Agency
IPCC	Intergovernmental Panel on Climate Change
WEO	World Energy Outlook
CDR	Carbon Dioxide Removal
BECCS	Bioenergy with Carbon Capture and Storage
CCU	Carbon Capture and Utilization
CCS	Carbon Capture and Storage
CCUS	Carbon Capture, Utilization and Storage
STP	Standard Temperature and Pressure
LDHIs	Low-Dosage Hydrate Inhibitors
hbCC	hydrate-based Carbon Capture
PTE	Pressurized Thermal Evaporation
CP	Cyclopentane
SDS	Sodium Dodecyl Sulfate (Natriumdodecylsulfat)
IGCC	Integrated Gasification Combined Cycle
TBAB	Tetrabutylammoniumbromid
TBANO ₃	Tetrabutylammoniumnitrat (Promotor)

1 Einleitung

Die CO₂ Abscheidung ist ein Schlüsselprozess für die Dekarbonisierung der Wirtschaft und Industrie [1]. CO₂ Abscheidung ist ein Verfahren zur Abtrennung von CO₂ aus einem Gasgemisch oder Stoffstrom unterschiedlicher Zusammensetzung. Es kommen verschiedene Quellen für die CO₂ Abscheidung in Frage. Die Betriebsbedingungen für das Verfahren, der CO₂ Partialdruck und die Zusammensetzung des Gasgemisches sind zentrale Parameter für die Kategorisierung der Quelle. Eine hohe Konzentration an CO₂ ist von Vorteil für eine kostengünstige Abscheidung. CO₂ kommt in jedem Verbrennungsprozess mit kohlenstoffbasiertem Brennstoff vor, weil es sich neben H₂O um ein Hauptprodukt der Verbrennung handelt [2]. Bei kalorischen Kraftwerken einschließlich fossiler Brennstoffe, Biomasse, Siedlungsabfall und anderer thermischer Abfallverwertung wird das CO₂ mittels Post-Combustion Capture Verfahren abgeschieden. Das bedeutet, dass die Abscheidung nach dem Verbrennungsprozess im Abgasstrom erfolgt. Generell spricht man von zwei weiteren Verfahren: Dem Oxyfuel Capture, bei welchem die Verbrennung unter annähernd reiner Sauerstoffatmosphäre stattfindet und dem Pre-Combustion Capture, welches vor dem Verbrennungsprozess über Vergasung des Brennstoffs ermöglicht wird [3]. Eine Übersicht der Verfahren ist auf Abbildung 1 ersichtlich [4]. Technisch etablierte Verfahren im Energiesektor oder der petrochemischen Industrie sind Absorptionsverfahren, wie zum Beispiel die Aminwäsche oder CO₂ Abscheidung durch Adsorption [1].

1.1 CO₂ Abscheidung

Die Abscheidung von CO₂ spielt auch eine wichtige Rolle bei der Aufbereitung von Biogas zur Erlangung der qualitativen Einspeisegüte für das Erdgasnetz [5]. Außerdem kann der CO₂ Produktstrom aus der Abscheidung als Rohstoff für die Herstellung von synthetischen Treibstoffen dienen. Methanol oder Synthesegas seien hier als Beispiel genannt [1]. Als Produkt für die Herstellung von synthetischem Methan kann CO₂ als Kohlenstoffquelle für die Methanisierung mit H₂ eine zentrale Rolle spielen. Wird das H₂ über Elektrolyse mit überschüssigem Strom aus erneuerbaren Energiequellen hergestellt, kann über die Produktion des synthetischen Methans die überschüssige Energie längerfristig gespeichert oder direkt ins Erdgasnetz eingespeist werden. Strom- und Erdgasnetz können dadurch gekoppelt werden. Dieser Prozess, auch als Power-to-Gas bekannt, kann dazu beitragen den fluktuierenden Anteil erneuerbarer Energieversorgung optimal zu nutzen und durch Energiespeicherung Versorgungssicherheit zu gewährleisten. Die CO₂ Abscheidung ist hierbei in zweierlei Hinsicht von Bedeutung. Einerseits ist die Abscheidung relevant zur Bereitstellung von CO₂ für die Methanisierung, andererseits kann es notwendig sein zur Erlangung der Einspeisegüte restliches CO₂ aus dem Produktstrom der Methanisierung abzuscheiden. Als CO₂ Quelle kommt Biomasse, die chemische Industrie, Abgase aus dem Energiesektor oder Prozessströme von der Zement- bzw. Eisen- & Stahlindustrie in Frage [5, 6]. Ein integrales Industriesystem aus thermischen Kraftwerken, energieintensiver Industrie und erneuerbarer Energieversorgung hat das Potential einen wesentlichen Beitrag zur Dekarbonisierung der drei Sektoren Strom, Wärme und Mobilität zu leisten [2].

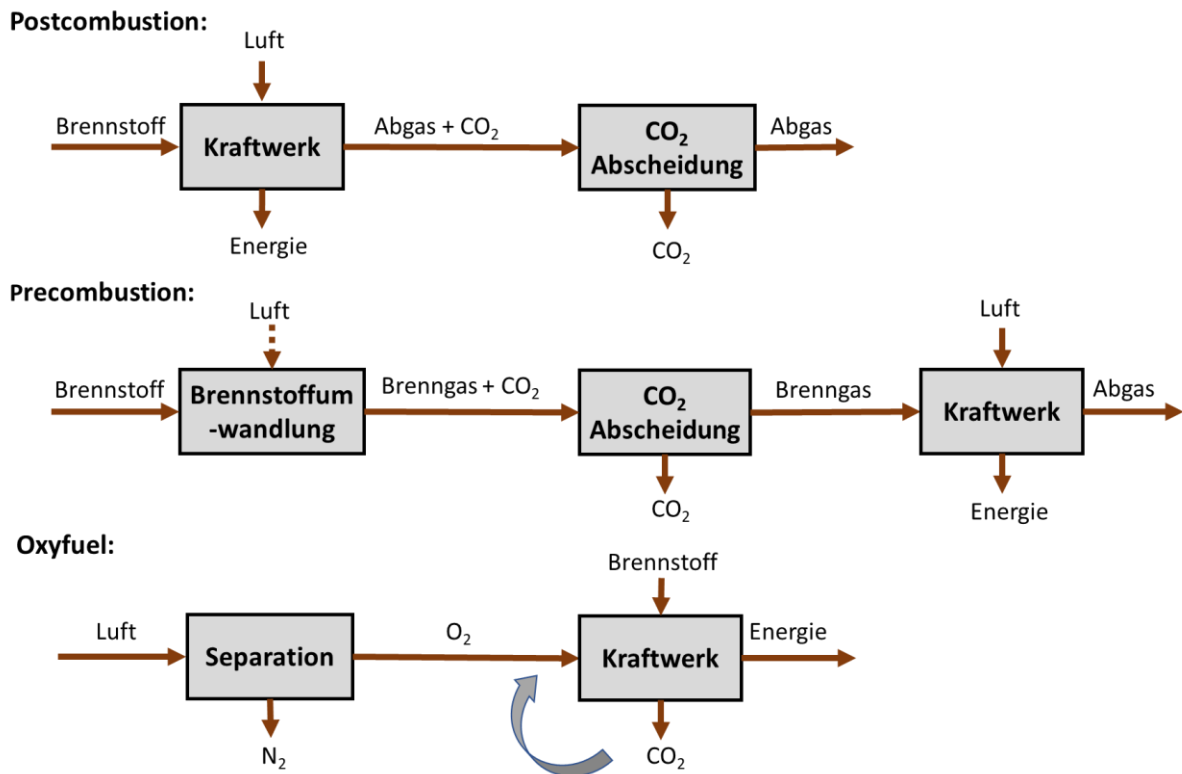


Abbildung 1: Postcombustion-, Precombustion- und Oxyfuel-Verfahren in Anlehnung an [4].

Die IEA bezieht sich in Ihrem World Energy Outlook 2021, (WEO) [7], auf Tabelle SPM.2 des aktuellen Klimaberichts des IPCC [8]. Darin ist festgehalten, dass bei Einhaltung eines verbleibenden 500 GtCO₂ Budgets die Begrenzung des globalen Temperaturanstieges auf 1,5°C zu vorindustriellem Niveau mit 50 % Wahrscheinlichkeit erreicht wird [8]. Der Nettonull CO₂ Emissionspfad bis 2050 der IEA beschreibt die notwendigen Entwicklungen für den Energie- und Industriesektor [9]. Dieser Sektor ist für rund 75 % der globalen Treibhausgasemissionen verantwortlich [7]. Aus dem Emissionspfad geht hervor, dass bis 2030 die CO₂ und CH₄ Emissionen auf 22 Gt CO₂eq sinken müssen, um bis 2050 das Nettonull CO₂ Emissionsziel zu erreichen. Im Vergleich dazu werden bei gleichbleibender Energiepolitik und -gesetzgebung für das Jahr 2030 39 Gt CO₂eq prognostiziert [7]. Für das Jahr 2021 liegt der globale CO₂ Ausstoß des Energie- und Industriesektors bei 36.3 GtCO₂, eine Steigerung von 6 % im Vergleich zu 2020 und ein Allzeithoch [10]. Der World Energy Outlook 2021 [7] und der Nettonull CO₂ Emissionspfad bis 2050 [9] zeigt bei Vergleich mit der historischen Entwicklung der Emissionswerte [10] und der aktuellen Klimapolitik und -gesetzgebung [7] unmissverständlich, dass die derzeitigen Rahmenbedingungen und Maßnahmen bei weitem nicht ausreichen um das CO₂ Nettonullemissionsziel bis 2050 zu erzielen [8]. Das Groß der vorgeschlagenen Pfade zum CO₂ Nettonullemissionsziel, sowohl die Vorschläge der IEA als auch des IPCC, beinhalten irgendeine Form von CO₂ Abscheidung oder auch Carbon Dioxide Removal, CDR [11, 12]. Das IPCC verweist in deren Sonderbericht zum 1,5° C Ziel auf CDR durch Bioenergy with Carbon Capture and Storage, BECCS. Dabei soll über Biomasse das CO₂ aus der Atmosphäre gebunden werden und nach der energetischen Verwertung das CO₂ aus dem Abgasstrom abgeschieden und in geologischen Formationen gespeichert werden [11].

Wird CO₂ nach der Abscheidung gespeichert spricht man von Carbon Capture and Storage, CCS. Das Pendant dazu ist Carbon Capture and Utilization, CCU. Der Unterschied liegt darin, dass das abgeschiedene CO₂ nicht gespeichert, sondern wiederverwendet wird, beispielsweise als Kohlenstoffquelle für einen Produktionsprozess. CCU hat gegenüber CCS den Vorteil, dass die Risiken der geologischen Langzeitspeicherung des CO₂ nicht vorhanden sind, jedoch handelt es sich bei einer Rezirkulation des abgeschiedenen CO₂ nicht um reale negative CO₂ Emissionen. Nichtsdestotrotz, kann CCU zu einer CO₂ Kreislaufwirtschaft durch Substitution von fossilen Kohlenstoffquellen beitragen [1, 12]. Derzeit gibt es weltweit 21 CCU/CCS Anlagen mit einer Abscheidkapazität von 40 MtCO₂ / a. Zwei Drittel davon finden in der Erdgasaufbereitung statt. Das andere Drittel teilt sich auf Kohlekraftwerke, Stahlproduktion, Wasserstoffproduktion und Düngemittelproduktion auf. Im nachhaltigen Entwicklungspfad mit CO₂ Nettonullemissionsziel bis zum Jahr 2070, aus dem Energy Technology Perspectives 2020 Report der IEA [12], wird von einer jährlichen CO₂ Abscheiderate durch CCUS von 10.4 GtCO₂ bei CO₂ Nettonullemissionen ausgegangen. Die Entwicklung ist auf Abbildung 2 dargestellt. Der Fokus ändert sich dabei über den Zeithorizont von zu Anfangs Nachrüstung bestehender fossiler Kraftwerke mit CCUS-Technik hin zu Industrieprozessen und BECCS. Zwei Drittel der kumulativen Emissionsminderungen im nachhaltigen Entwicklungspfad der IEA durch CCUS bis 2070 stammen aus Technologien, die sich derzeit im Prototyp- oder Demonstrationsstadium befinden [12]. Die von der IEA und dem IPCC abgezeichneten Entwicklungspfade setzen massive Innovation, Forschung und Entwicklung in CCUS-Technologie respektive CO₂ Abscheidung voraus [11, 12]. Ein profundes Verständnis der CO₂ Abscheidung ist Grundvoraussetzung für die Entwicklung der geeignetsten CCUS-Technologie entsprechend anwendungsspezifischen Anforderungen.

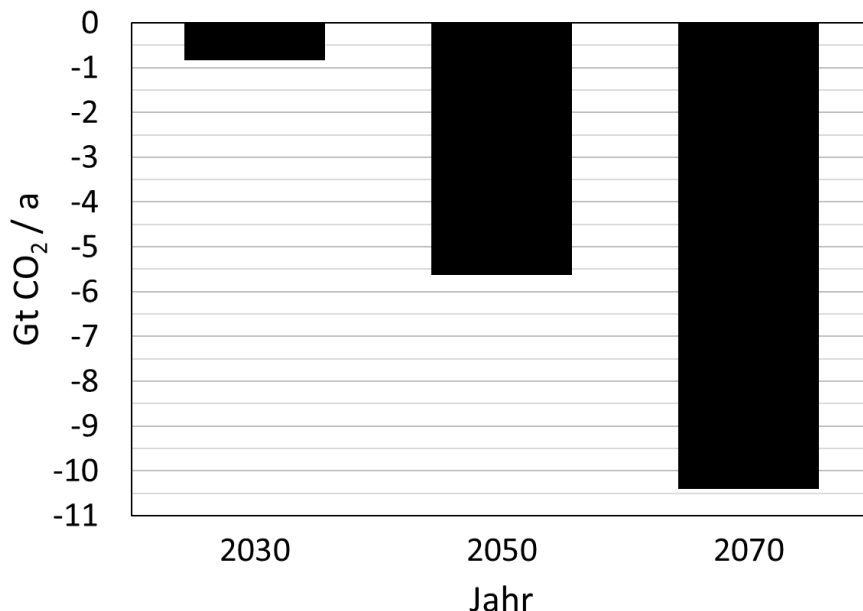


Abbildung 2: Entwicklung der absoluten globalen CO₂ Abscheiderate entsprechend dem nachhaltigen Entwicklungspfad der IEA durch CCUS-Technologie bis zur Erreichung von CO₂ Nettonullemission in 2070 [12].

1.2 Gashydratbasierte CO₂ Abscheidung

Neben Adsorptions-, Oxyfuel- und Membranverfahren haben sich vor allem Absorptionsverfahren auf kommerzieller Ebene im Energiesektor und der petrochemischen Industrie etabliert [13]. Ein neues vielversprechendes CO₂ Abscheideverfahren, das aktuell beforscht wird, beruht auf der Synthese von Clathrat beziehungsweise Gashydrat [4, 14]. Gashydrate sind kristalline Feststoffe aus H₂O und einem Gas. Spezifischer handelt es sich dabei um unstöchiometrische Einschlussverbindungen bei denen sich in einem Wirtsgitter bestehend aus wasserstoffbrückengebundenen H₂O Molekülen Gastmoleküle einfinden. Typische Gastmoleküle sind Methan, Ethan, Propan oder CO₂ [15]. Natürliche Vorkommen an Gashydrat finden sich in Permafrost Regionen oder auf dem Meeresgrund. Weil in Gashydrat Methan bei Standardbedingungen, (STP), um den Faktor 164 aufkonzentriert vorliegt und nur 15% von der enthaltenen Energie für die Dissoziation des Gashydrats benötigt wird, werden Gashydratvorkommen als wesentliche zukünftige Energiequelle diskutiert [15]. Es wird davon ausgegangen, dass die natürlichen Gashydratvorkommen konventionelle Erdgasvorkommen wesentlich übertreffen [15]. Außerdem spielen die Gashydratvorkommen mit Methan als klimaaktives Treibhausgas auch in Zusammenhang mit dem Klimawandel eine zentrale Rolle [16, 17].

Erstes ingenieurtechnisches Interesse erlangten Gashydrate in der petrochemischen Industrie durch Pipeline Plugs. Das sind durch Gashydratbildung blockierte Pipelines. Abgesehen vom Ausfall der Förderung und des Transportes birgt die Entstörung, sprich Dissoziation des Gashydrats, erhebliche Sicherheitsrisiken. Präventiv kommen thermodynamische Inhibitoren wie Methanol oder Glycole zum Einsatz, welche die Bildung des Gashydrats unterbinden [15]. Neue effizientere Präventionsmaßnahmen setzen auf kinetische Inhibitoren, Low-Dosage Hydrate Inhibitors, LDHIs. Das Funktionsprinzip kinetischer Inhibitoren setzt bei der Nukleation, also der Keimbildung des Gashydrats und des subsequents Wachstums an [18]. Voraussetzung ist konsequenterweise ein Verständnis über die Kinetik der Gashydratbildung, welches derzeit nur unzureichend vorhanden ist [18, 19].

Eine nicht minder wichtige Rolle spielt die Kinetik bei gashydratbasierten CO₂ Abscheideverfahren, hydrate-based Carbon Capture, hbCC [20]. hbCC kann prinzipiell sowohl bei Pre- als auch bei Postcombustion Prozessen angewandt werden. Trifft CO₂ unterhalb der thermodynamischen Gleichgewichtstemperatur und oberhalb des Gleichgewichtsdruck auf Wassermoleküle bildet sich Gashydrat [15]. Auf Abbildung 3 ist die makroskopische Struktur von im Labor synthetisierten CO₂ Gashydrat ersichtlich [21].

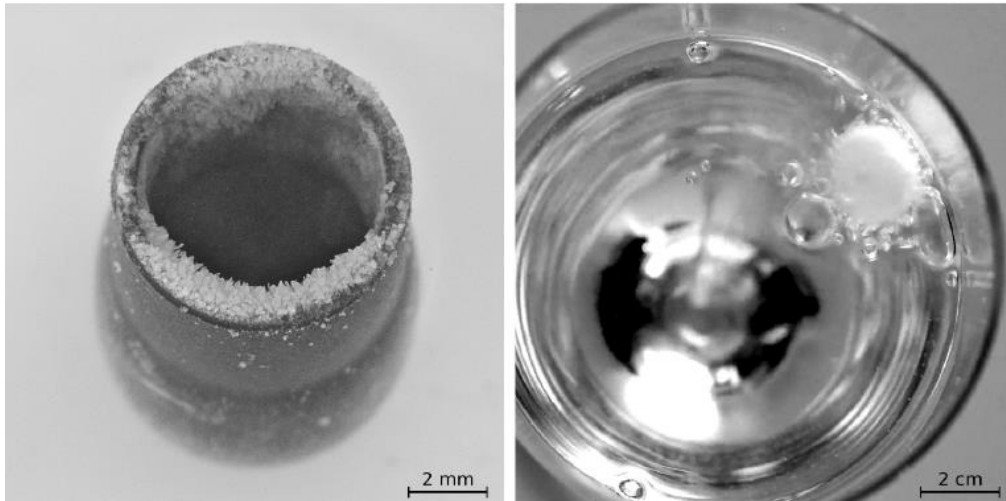


Abbildung 3: Links: Synthetisiertes CO₂ Gashydrat aus einer CO₂ Gasphasenabscheidung durch thermisches Verdampfen unter Druck. Rechts: CO₂ Gashydrat, welches sich in einem Glas Leitungswasser auflöst [21].

Das Funktionsprinzip von hbCC kann in drei Abschnitte aufgeteilt werden. Zuerst wird durch die Bildung von Gashydrat aus dem Gasstrom ursprünglicher Zusammensetzung das CO₂ selektiv abgeschieden. Im zweiten Schritt wird das Gashydrat räumlich vom Gasstrom getrennt. Abschließend wird das Gashydrat wieder dissoziiert, wodurch das abgeschiedene CO₂ in wesentlich höherer Konzentration als im initialen Gasstrom für die weitere Prozessierung vorliegt [20, 22]. Eine Darstellung des Prozesses ist in Abbildung 4 ersichtlich. Die am meisten beforschten hbCC-Verfahren erfolgen in Rührkesseln oder Festbettreaktoren. Auch Versuche in Blasensäulen wurden durchgeführt. Ziel ist die Maximierung des Stofftransports und der Phasengrenzfläche zwischen Wasser und Gas, um eine möglichst effiziente CO₂ Abscheidung zu erreichen. Ein Nachteil dieser Verfahren ist, dass die initial gebildete Gashydratschicht an der Phasengrenze den weiteren Stofftransport zwischen Gasphase und Wasser hemmt [20]. Dieses Problem umgehend wird von Arzbacher et al. ein neues Verfahren zur Gashydratsynthese durch Gasphasenabscheidung entwickelt [23]. Bei dem Verfahren wird durch thermisches Verdampfen unter Druck Wasser und Gas bei gasförmigem Zustand im Reaktorvolumen zusammengeführt. An einer gekühlten Wachstumsplattform kondensiert das Wasser und Gashydrat kann sich bei thermodynamisch günstigen Bedingungen, sprich der Gashydratphase im Phasendiagramm, bilden. Der große Vorteil des Verfahrens, es kommt zu keiner Hemmung des Stofftransport durch die initiale Gashydratschicht, weil am Gashydrat stets Wasser und Gas im gasförmigen Zustand zur Verfügung steht. In dieser Arbeit wird das Verfahren wie von den Autoren vorgeschlagen als pressurized thermal evaporation, PTE, bezeichnet [23]. Der zugrundeliegende Prozess der Gasphasenabscheidung wurde erstmals von Cecotti [24], später von Cady in Zusammenhang mit der Gashydratsynthese beschrieben [25–27]. Die Kinetik der Gashydratsynthese und -dissoziation ist derzeit noch nicht restlos geklärt [15, 19, 28] und die Dynamik der gashydratbasierten CO₂ Abscheidung durch Gasphasenabscheidung, PTE, noch völlig unklar [21, 23]. Arzbacher et al verfolgen mehrere experimentelle Ansätze, um diese Lücke zu schließen. Nicht jedes experimentelle Setup ermöglicht eine direkte Beobachtung des Synthese- und Dissoziationsortes, was für die Untersuchung der Dynamik jedoch zentral ist [21, 23]. Diese Arbeit soll einen Beitrag dazu leisten die Dynamik der gashydratbasierten CO₂ Abscheidung durch Gasphasenabscheidung besser zu verstehen.

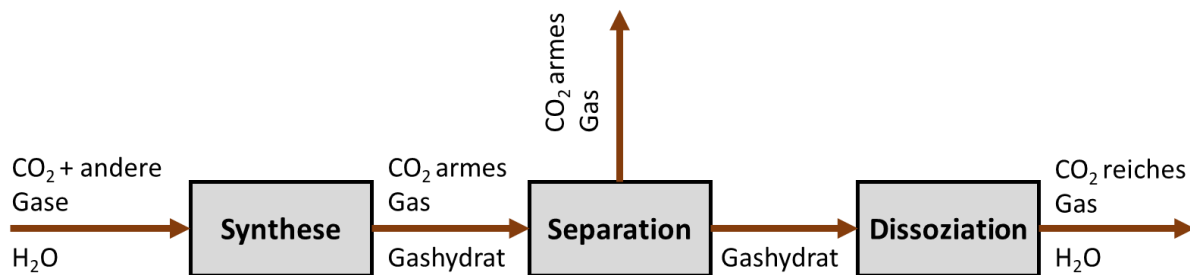


Abbildung 4: hbCC-Prozess in Anlehnung an [20].

Um diese Untersuchung zu ermöglichen wird ein Reaktor speziell für die Beobachtung der Gashydratsynthese und -dissoziation in Anlehnung an [23] gebaut und in Betrieb genommen. Mit diesem experimentellen PTE-Setup soll durch mehrere Messreihen die Dynamik des CO₂ Abscheideverfahrens aus einem 0,85 N₂ + 0,15 CO₂ Gasgemisch besser verstanden werden. Die Auswirkung von Druck und Temperatur auf die Kinetik, die verstreichende Zeit bis zum Nukleationszeitpunkt, sprich die Zeit, bis sich ein Keim für das Gashydratwachstum bildet, und die Speicherkapazität und Selektivität des Gashydrates soll untersucht werden. Mit dem Ziel die Abscheiderate des Verfahrens zu maximieren, stellt sich folgende Forschungsfrage:

- Bei welcher Synthesetemperatur im Bereich $-40\text{ °C} < T_1 < -15\text{ °C}$ und einem Synthesedruck von 40 bar(a) ist die CO₂ Abscheiderate aus einem 0,85 N₂ + 0,15 CO₂ Gasgemisch maximal?

2 Theorie

2.1 Gashydrate

Dieses Kapitel soll einen grundlegenden Überblick über die Struktur und Thermodynamik der Gashydrate verschaffen. Der erste Abschnitt 2.1.1 befasst sich mit der Struktur von Gashydraten. Darauf aufbauend wird im zweiten Abschnitt 2.1.2 die Thermodynamik der Gashydrate behandelt.

2.1.1 Struktur

Gashydrate, beziehungsweise Clathrate, sind Einschlussverbindungen bei denen sich Gastmoleküle in einem Wirtsgitter bestehend aus Wassermolekülen einfinden [15]. Das Wirtsgitter aus H_2O bildet mit den eingeschlossenen Gastmolekülen einen kristallinen Feststoff dessen Struktur von Druck, Temperatur und der Art des Gastmoleküls abhängt [21]. Als Gashydrat werden vor allem Clathrate bezeichnet, dessen Gastmoleküle bei Standardbedingungen, STP, in gasförmiger Form vorliegen. Beispiele dafür sind Methan, Ethan, Propan sowie H_2 oder CO_2 [15]. Gashydrate werden auch als feste Lösung oder als Mischkristall beschrieben, weil zwischen den eingeschlossenen Gastmolekülen und dem Wirtsgitter aus H_2O keine kovalente Bindung vorherrscht [17]. Weil die relevantesten Gashydratstrukturen etwa aus 85 % H_2O Molekülen bestehen, ist es nicht verwunderlich, dass viele mechanische Eigenschaften von Gashydraten, denen von Eis gleichen. Das kristalline Wirtsgitter besteht aus einem Netzwerk von H_2O Molekülen und wird durch die Gastmoleküle stabilisiert [15]. Dieses H_2O Netzwerk beruht auf Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den bipolaren H_2O Molekülen. Die Bindungsenergie einer Wasserstoffbrückenbindung ist $\sim 21 \text{ kJ mol}^{-1}$. Das ist mehr als eine Zehnerpotenz höher als die typische van der Waals Bindungsenergie $\sim 1.3 \text{ kJ mol}^{-1}$ aber deutlich geringer als die kovalente O-H Bindungsenergie des Wassermoleküls mit $\sim 427 \text{ kJ mol}^{-1}$ [29]. Anhand des empirischen Vierpunkt-Ladungsmodells von Bjerrum [30], Abbildung 5, wird der initiale Baustein für die Gashydratstruktur beschrieben. Nach Bjerrums Modell ist jedes O Atom eines H_2O Moleküls von vier weiteren O Atomen benachbarter H_2O Moleküle umgeben. Entsprechend der vier Ladungspunkte und der Polarität richten sich die benachbarten H_2O Moleküle an dem durch die vier Ladungspunkte aufgespannten Tetraeder aus [30].

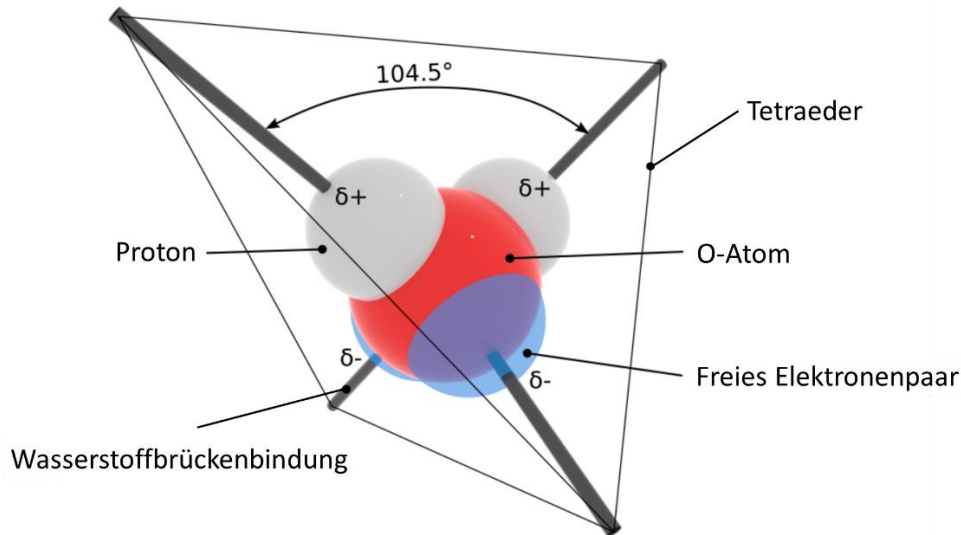


Abbildung 5: Vierpunkt Ladungsmodell eines H_2O Moleküls nach Bjerrum [30]. Das O-Atom zentral in rot, die Protonen kovalent gebunden und in einem Winkel von $104,5^\circ$ angeordnet. Die grauen Linien symbolisieren die Achse der Wasserstoffbrückenbindung zu benachbarten H_2O Molekülen und durch die dünnen schwarzen Linien ist der durch die vier Ladungspunkte aufgespannte Tetraeder skizziert. Benachbarte H_2O Moleküle bilden entsprechend der Polarität Wasserstoffbrückenbindungen zwischen einem freiem Elektronenpaar und einem Proton. Abbildung aus Quelle [21].

Werden diese Tetraeder regelmäßig im Raum mit je vier benachbarten Atomen gestapelt bilden sich hexagonale oder kubische Kristallgitter. Gewöhnliches Eis liegt in hexagonaler Gitterstruktur vor [30]. Für die Struktur von Gashydraten zentrale Formen der H_2O Molekülverbände sind Pentamere oder Hexamere. Das sind kleine Cluster von fünf oder sechs H_2O Molekülen, die sich in einer planaren Ringstruktur anordnen. Aus diesen Penta- und Hexameren setzen sich die Kavitäten zusammen, sprich die Kammern oder Hohlräume des Wirtsgitters, wo sich die Gastmoleküle einfinden können. Fünf polyedrische Formtypen von Kavitäten sind für die in dieser Arbeit behandelten Gashydratstrukturen relevant und sind in Abbildung 6 beschrieben [15].

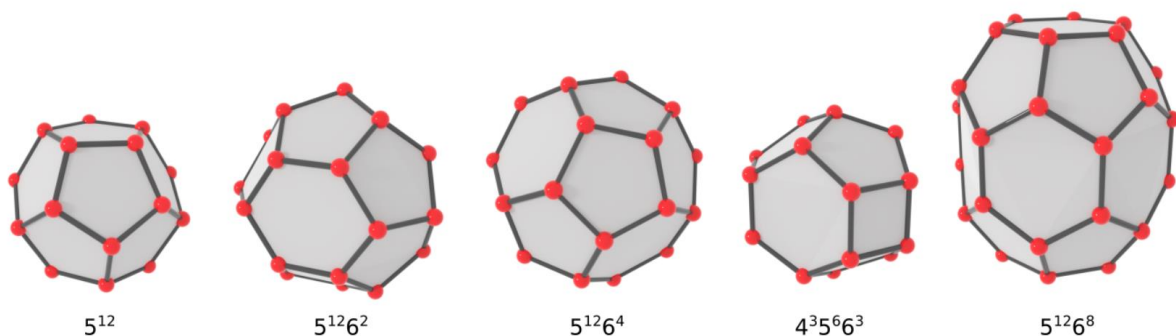


Abbildung 6: Die fünf Formtypen beziehungsweise Kristallformen der Kavitäten. Das sind die Hohlräume oder Kammern des Wirtsgitters in denen sich das Gastgasmolekül einfinden kann. Die roten Punkte symbolisieren die Sauerstoffatome der H_2O Moleküle. Die dunkelgrauen Linien sind die Wasserstoffbrückenbindungen. Die jeweils vierte Wasserstoffbrückenbindung eines O Atoms nach außen in das Kristallgitter ist übersichtshalber nicht dargestellt. Die Nomenklatur m^i setzt sich aus Anzahl der Flächeneckpunkte in der Basis m und Anzahl der Flächen im Exponent i zusammen. Beispiel links: 5^{12} = Ein Pentamer mit jeweils einem Sauerstoffatom an 5 Ecken. Die Kavität setzt sich aus 12 solcher Pentamere zusammen. Die hellgrauen Flächen haben keine physikalische Bedeutung und dienen der besseren Darstellung der Kavitäten[15]. Abbildung aus Quelle [21].

Je weniger der O-O-O Winkel zwischen drei benachbarten O Atomen einer Kavität von den $104,5^\circ$ eines freien H_2O Moleküls, Abbildung 5, abweicht, desto stabiler ist die Kristallform der Kavität und desto günstiger die Kinetik für deren Bildung. Die 5^{12} Kavität ist die stabilste Form danach folgen in absteigender Reihenfolge $5^{12}6^2$, $5^{12}6^8$ und $4^35^66^3$ [15, 21]. Durch Kombinationen aus den fünf Kavitäten bilden sich die Elementarzellen der Gashydratstruktur. Spezifischer handelt es sich dabei um die kubische Gashydratstruktur I und II und die hexagonale Struktur H, ersichtlich in Abbildung 7. Nicht jedes Gastgasmolekül passt in jede Kavität. Der Durchmesser der Kavitäten unterscheidet sich entsprechend der Kavitätsgeometrie. Gastgasmoleküle mit kleinen Durchmessern bilden Gashydratstrukturen mit kleinen Kavitäten und vice versa. Vorzugsweise werden Gashydratstrukturen gebildet bei denen das Gast- zu Kavitätsdurchmesser Verhältnis zwischen 0,75 und 1 liegt. Ist das Verhältnis zu klein, kann das Gastmolekül die Kavität nicht stabilisieren. Ist es größer 1, passt das Gastmolekül nicht in die Kavität [15, 21]. Die Interaktion zwischen Gastgasmolekül und den Kavitäten des Wirtsgitters sind entweder anziehender oder abstoßender Natur. Die anziehende Interaktion wird primär über Van-der-Waals-Kräfte beschrieben [31]. Die abstoßende Interaktion wird erklärt, indem das Gastgasmolekül Volumen des Wirtsgitters für sich vereinnahmt oder verdrängt. Das vereinnahmte Volumen steht dem Wirtsgitter nicht mehr zur Verfügung und schränkt die Bewegungsfreiheit ein [32]. Gastgasmolekül und Wirtsgitter sind dadurch gleichermaßen ineinander gefangen und bedingen die mechanische Stabilität der Gashydratstruktur [21, 32].

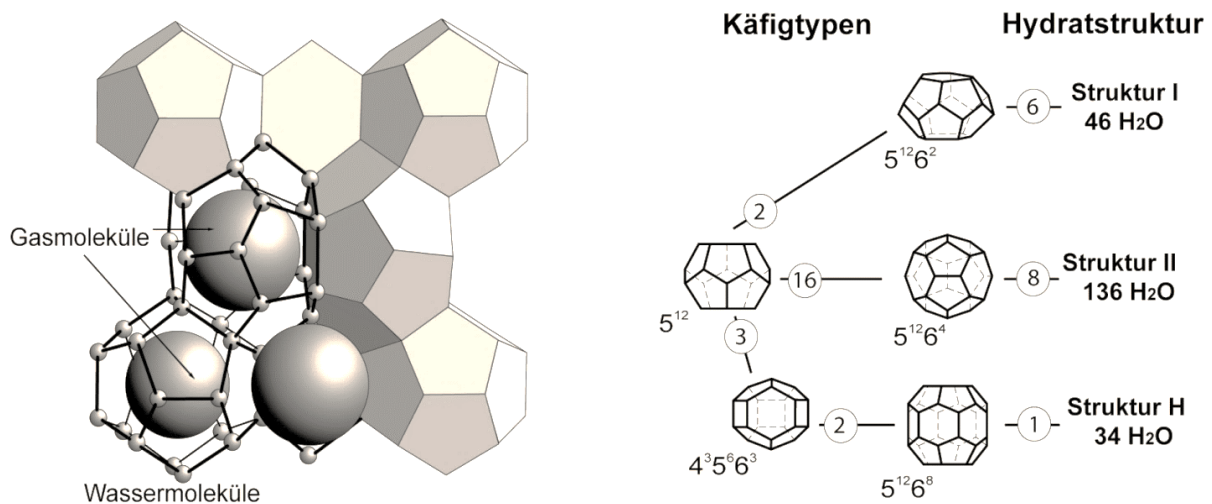


Abbildung 7: Links die schematische Darstellung einer Elementarzelle der kubischen Gashydratstruktur I. Die dargestellte Elementarzelle I besteht aus zwei Kavitäten des Typs 5^{12} und sechs Kavitäten des Typs $5^{12}6^2$. In jeder Kavität ist Platz für ein Gastgasmolekül. Rechts zu sehen ist eine Übersicht aus welchen und wievielen Kavitäten die Elementarzellen der Gashydratstrukturen I, II und H zusammengesetzt sind. Unter den Strukturtypen ist die Anzahl H_2O Moleküle je Elementarzelle angegeben. Abbildung aus Quelle [33].

Die in Abbildung 7 beschriebenen Gashydratstrukturen I, II und H weisen eine bekannte Anzahl an H_2O Molekülen und freien Kavitäten auf. Wird von einer vollständigen Belegung der Kavitäten durch Gastgasmoleküle ausgegangen, kann daraus die ideale Hydratzahl bestimmt werden. Die ideale Hydratzahl ist definiert als das molare Verhältnis von H_2O Molekülen zu Gastgasmolekülen. Für die Gashydratstruktur I ist die ideale Hydratzahl 5,75 [15, 21]. Experimentelle Studien belegen, dass reale Hydratzahlen signifikant größer sind als die idealen

Hydratzahlen [15, 25, 26]. Dadurch, dass es sich bei Gashydraten um keine stöchiometrischen Verbindungen handelt, können mehrere Kavitäten unbelegt verbleiben, wodurch sich die größere reale Hydratzahl erklärt. CO₂ bildet beispielsweise Gashydratstruktur I mit einer idealen Hydratzahl 5,75. Experimentelle CO₂ Gashydratstudien verweisen auf reale Hydratzahlen zwischen 5,64 und 8,55 [34–36]. Circone et al. [34] verweisen auf eine experimentelle Unsicherheit von +/- 0,15 in Bezug auf die publizierte Hydratzahl 5,64 [34]. Aus der Hydratzahl folgt für alle drei Gashydratstrukturen, dass in 1 m³ Gashydrat rund 170 Nm³ Gas gespeichert sind [15, 37]. Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Größe des Gastgasmoleküls der wesentliche Parameter für die Bildung der Gashydratstruktur und die Belegung der Kavitäten ist. Die Gashydratstruktur und die Belegung sind ausschlaggebend für das thermodynamische Gleichgewicht. Konsequenterweise beeinflusst Größe und Typ des Gastgasmoleküls auch das Gashydrat Phasendiagramm [15, 21].

2.1.2 Thermodynamik der Gashydrate

Für die Synthese von Gashydrat muss H₂O und ein Gastgas in ausreichender Menge aufeinandertreffen. Damit sich auch tatsächlich Gashydrat bildet, müssen die thermodynamischen Bedingungen erfüllt sein. Unter welchen Bedingungen Gashydrat stabil vorherrschen und synthetisiert werden kann, kann sehr gut in einem Phasendiagramm dargestellt werden. Die relevanten Variablen in einem Phasendiagramm sind [15]:

- Druck
- Temperatur
- Stoffmengenanteile der Gas-, Flüssig- oder Hydratphase
- Volumen bzw. Dichte
- Phasenmenge, Phasengleichgewicht

Eine Fragestellung kann zum Beispiel sein ab welcher Temperatur sich Gashydrat für einen gegebenen maximalen Systemdruck bilden kann. Für die Beantwortung einer solchen Frage ist erst zu klären, wieviel Variablen mindestens bekannt sein müssen, um eine eindeutige Lösung für das Problem zu erhalten. Dafür kann die Gibbsche Phasenregel herangezogen werden (1):

$$F = C - P + 2 \tag{1}$$

F sei die die Anzahl der intensiven Variablen, die notwendig sind, um eine eindeutige Lösung zu erhalten, oder auch Freiheitsgrade. C ist die Anzahl der Komponenten im betrachteten System und P ist die Anzahl der Phasen. Handelt es sich beispielsweise um ein H₂O + CH₄ System, so sind zwei Komponenten im System und die drei Phasen sind flüssiges Wasser (l), Gashydrat (s) und Gas (g). Setzt man nun in Gleichung (2) ein, resultiert daraus, dass eine bekannte intensive Variable ausreicht, (2), um eine eindeutige Lösung für das Problem zu erhalten. Für die oben angeführte Fragestellung heißt das, dass mit dem maximalen Systemdruck über das Phasendiagramm die Temperatur ab der sich Gashydrat bilden kann eindeutig bestimmt werden kann [15].

$$F = 2 - 3 + 2 = 1 \quad (2)$$

Intensive Variablen skalieren nicht mit der Systemgröße. Das bedeutet, dass das Volumen und die Phasenmengen in der Gibbschen Phasenregel nicht mitberücksichtigt sind. Nichtsdestotrotz sind Phasendiagramme eine gute Hilfestellung um den qualitativen Verlauf eines Prozesses zu beurteilen [15]. Befindet sich H₂O und ein Gastgas im thermodynamischen Gleichgewicht so können mehrere Phasen koexistieren. Diese Phasen sind [21]:

- Dampfphase, H₂O und Gastgas (V)
- Flüssige Wasserphase, inklusive geringem Anteil an gelöstem Gastgas (L_w)
- Flüssiges Gastgas, inklusive geringem Anteil an gelöstem H₂O (L_g)
- Feste Eisphase (I)
- Feste Gashydratphase (H)
- Feste Gastgasphase (G)

Ein solches Gashydrat Phasendiagramm ist in Abbildung 8 exemplarisch dargestellt [15]. Zur Erklärung wird ein CH₄+H₂O System angenommen, also ein zwei Komponenten System. Solche Diagramme beruhen üblicherweise auf experimentellen Daten zu Phasengrenzen und können anhand der Gibbschen Phasenregel interpretiert werden [38]. Der Druck ist logarithmisch auf die Temperatur aufgetragen. Die vier Koexistenz Linien teilen das Diagramm in vier Teile auf. Diese vier Teile repräsentieren jeweils ein binäres Phasengebiet, in welchem die zwei entsprechenden Phasen stationär im thermodynamischen Gleichgewicht vorliegen. Entlang einer Koexistenz Linie liegen alle drei entsprechenden Phasen gleichzeitig vor. Im Schnittpunkt der vier Koexistenz Linien, dem Quadrupelpunkt, liegen folglich alle vier Phasen gleichzeitig vor. Der Quadrupelpunkt Q₁ liegt für alle Gashydrate bei etwa Q₁ ~273 K. Abhängig von dem Gastgas variiert der Druck des Quadrupelpunkts Q₁ jedoch stark von zum Beispiel Isobutan, i-C₄H₁₀, mit p_{Q1} = 0,0113 MPa bis zu CH₄ mit p_{Q1} = 14,3 MPa [15]. Die zwei Koexistenz Linien I-H-V und L_w-H-V schneiden sich im Quadrupelpunkt Q₁ und markieren die Grenze ab welcher Gashydrat stabil vorliegen kann. Die stabile Region für Gashydrate ist ausgehend von den Koexistenz Linien mit den roten Pfeilen skizziert. Entsprechend der Gibbschen Phasenregel ist die Temperatur entlang der Koexistenz Linie für das angenommene System mit zwei Komponenten und drei Phasen, siehe Gleichung (2), durch den Druck eindeutig bestimmt. Die Frage ab welcher Temperatur T_i für einen gegebenen Systemdruck p_i nun Gashydrate auftreten können, kann anhand des Phasendiagramms beantwortet werden. Diese Fragestellung wird mit der blauen Strickpunktlinie in Abbildung 8 nachvollzogen. Wird die Systemtemperatur, bei gegebenem Systemdruck p_i, kontinuierlich verringert so trifft der Temperaturpfad auf die Koexistenz Linie L_w-H-V, ab welcher sich per Definition Gashydrat bilden wird. Wird dieser Punkt auf die Abszisse projiziert, kann die Temperatur T_i abgelesen werden. T_i ist die gesuchte Temperatur, ab der sich für den gegebenen Systemdruck p_i Gashydrat bilden wird [15, 21].

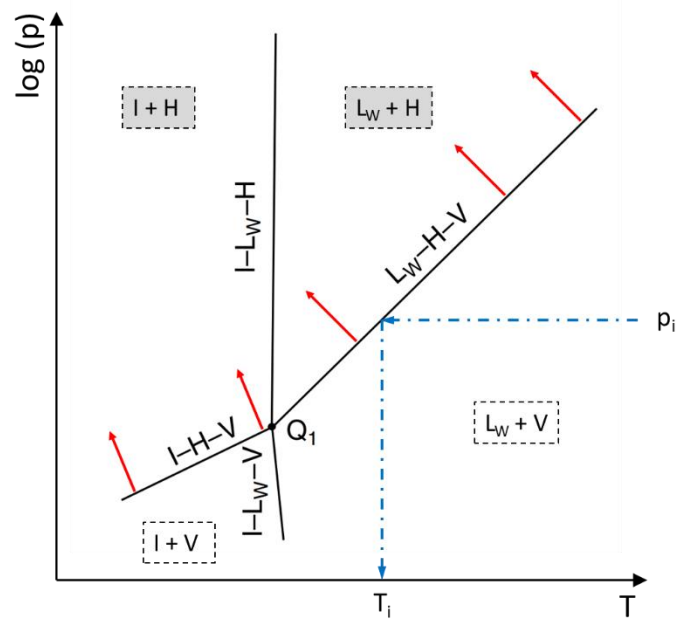


Abbildung 8: Phasendiagramm für ein zwei Komponenten System H_2O + ein Gastgas. Die vier relevanten Phasen sind I Eis, H Gashydrat, L_w flüssiges Wasser und V Dampfphase. Auf den vier Koexistenz Linien, beschrieben durch die Kürzel, liegen jeweils die drei entsprechenden Phasen im Gleichgewicht vor. Diese vier Linien unterteilen das Diagramm in die vier Phasenbereiche, in denen jeweils zwei Phasen im Gleichgewicht vorherrschen. Alle vier Koexistenz Linien schneiden sich im gemeinsamen Quadrupelpunkt Q_1 , an welchem alle vier Phasen im thermodynamischen Gleichgewicht koexistieren. Die roten Pfeile markieren die stabile Gashydratregion. Die blaue Strichpunktlinie beschreibt den Prozess der Systemabkühlung mit gegebenem Systemdruck p_i ausgehend von dem $L_w + V$ Phasengebiet bis zu der Temperatur T_i , ab welcher sich Gashydrat bildet. Abbildung in Anlehnung an [15].

Für die Diskussion des Gashydrat Phasendiagramms wurde ein System aus zwei Komponenten angenommen. $\text{H}_2\text{O} + \text{CH}_4$ oder auch $\text{H}_2\text{O} + \text{N}_2$ sind solche Systeme. Nun gibt es aber auch Multikomponentensysteme oder Gastgastypen, bei welchen eine flüssige Gastgasphase über dem Druck- und Temperaturniveau des Quadrupelpunkts Q_1 vorliegt. In Solch einem Fall gibt es einen zweiten Quadrupelpunkt Q_2 . An diesem Punkt schneidet sich die Dampfdruckkurve des Gastgases mit der Koexistenz Linie $L_w\text{-H-V}$. Die Phasen L_w , H, V, und die flüssige Gastgasphase L_G sind am Q_2 im thermodynamischen Gleichgewicht [15, 21]. Bei der Betrachtung eines Multikomponentensystems, beispielsweise ein Gas unterschiedlicher Zusammensetzung, ist neben Druck und Temperatur auch der Stoffmengenanteil der Komponenten in der jeweiligen Phase von Interesse [38]. Lee et al. haben eine Studie über das Phasengleichgewicht von $\text{CO}_2 + \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$ und $\text{CO}_2 + \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{THF}$ durchgeführt. THF, Tetrahydrofuran wird als Promotor zur Senkung des notwendigen Synthesedrucks bei der Bildung von Gashydrat eingesetzt [38]. Wie zu Anfang des Kapitels aufgezählt, ist der Stoffmengenanteil in Multikomponentensystemen die dritte intensive Größe neben Druck und Temperatur. Der Stoffmengenanteil oder auch Molenbruch x_i wird in p, x_i - oder T, x_i -Diagrammen dargestellt. Weil nur zwei intensive Variablen dargestellt werden, gilt zum Beispiel ein T, x_i -Diagramm immer nur für einen bestimmten Druck. Der Molenbruch x_i ist auf der Abszisse aufgetragen, die Temperatur auf der Ordinate [39]. Das Diagramm ist auf Abbildung 9 ersichtlich.

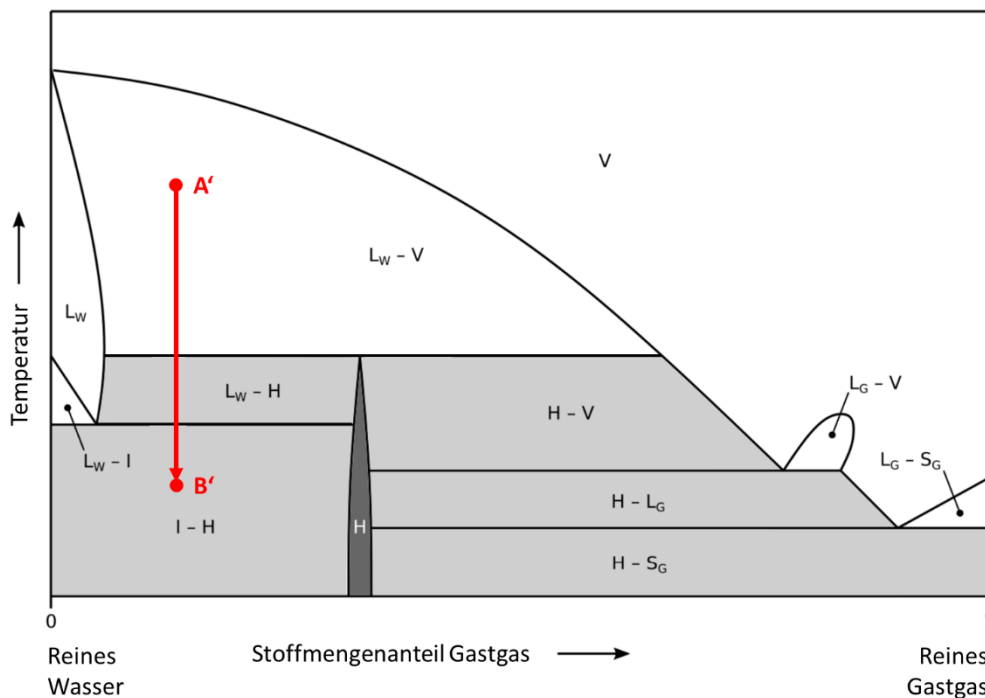


Abbildung 9: Ein exemplarisches T, x_i – Diagramm für ein $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$ System. Die Temperatur ist für einen Druck von etwa $p \sim 5 \text{ MPa}$ auf den Stoffmengenanteil aufgetragen. Die hellgrauen Gebiete sind binäre Phasengebiete bei denen jeweils eine Phase Gashydrat ist. Die dunkelgraue Fläche kennzeichnet die unstöchiometrische reine Gashydratphase. Der Pfad von Punkt A' nach Punkt B' beschreibt die isobare Abkühlung des Systems. Das Diagramm wurde aus Quelle [39] nachgebildet. Die Abbildung stammt aus Quelle [21].

Der Pfad von Punkt A' nach Punkt B' , Abbildung 9, beschreibt die langsame isobare Abkühlung des $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$ Systems. Mit diesem Prozesspfad kann Gashydrat experimentell synthetisiert werden [21]. Bei Punkt A' liegen die flüssige Wasserphase L_W und die Dampfphase V im thermodynamischen Gleichgewicht vor. Mit abnehmender Temperatur verringert sich der Abstand des Pfades zum L_W Phasengebiet und vergrößert sich zum V Phasengebiet. Das bedeutet entsprechend dem Hebelgesetz, dass sich der Anteil der flüssigen Wasserphase im System vergrößert. Wird die Temperatur weiter verringert so wird die Phasengrenze in das L_W - H Phasengebiet überschritten und Gashydrat beginnt sich zu bilden. Bei weiterer Abkühlung bis zum Endpunkt B' wird die nächste Phasengrenze in das I - H Phasengebiet überschritten und aus dem noch verbliebenem flüssigen Wasser L_W bildet sich Eis I . Am Punkt B' liegt nun Eis, I , und Gashydrat, H , im thermodynamischen Gleichgewicht vor. Der Stoffmengenanteil bleibt über den Prozess hinweg konstant, weil es sich um ein geschlossenes System handelt [21]. Abschließend sei noch erwähnt, dass das Hebelgesetz in der reinen Gashydratphase H , das dunkelgraue Phasengebiet aus Abbildung 9, nicht angewandt werden kann [39]. Entsprechend der Gibbsschen Phasenregel kann der Systemzustand im Phasengebiet H nur mit drei intensiven Variablen eindeutig bestimmt werden. Wir erinnern uns an Gleichung (1) und setzen ein in Gleichung (3). Das System besteht aus zwei Komponenten, nämlich CH_4 und H_2O . Es liegt jedoch nur eine Phase in der Region des reinen Gashydratphasenbereichs H vor [39].

$$F = 2 - 1 + 2 = 3 \quad (3)$$

Das System hat in diesem Bereich drei Freiheitsgrade. Sprich, für die eindeutige Bestimmung des Systems sind die drei intensiven Variablen Druck p , Temperatur T und Stoffmengenanteil x_i notwendig. Aus diesem Grund ist das Hebelgesetz in der reinen Gashydratphase H nicht zulässig [39]. Wichtig im Zusammenhang mit T, x_i , p, x_i und p, T Phasendiagrammen ist, dass bereits kleine Konzentrationen von einer zusätzlichen Komponente im System das Phasendiagramm signifikant beeinflussen können [21]. Das gilt vor allem für Inhibitoren zur Vermeidung von Pipeline Plugs. Nicht weniger für Promotoren, welche die Synthesebedingungen von Gashydraten begünstigen. Promotoren wie zum Beispiel Tetrahydrofuran THF werden für hydratbasiertes Carbon Capture, hbCC, eingesetzt [15, 38].

2.2 Hydratbasiertes CC - hbCC

Hydratbasiertes CC basiert auf der selektiven CO_2 Abscheidung aus einem Gasmix unterschiedlicher Zusammensetzung, wie zum Beispiel dem Brenn- oder Abgasstrom eines Kraftwerksprozesses, durch die gezielte Synthese von CO_2 Gashydrat, Abbildung 4 [40]. Neben der Anwendung von hbCC in Precombustion-Verfahren, $\text{H}_2 + \text{CO}_2$ Brenngas, und Postcombustion-Verfahren, $\text{N}_2 + \text{CO}_2$ Abgas, wird hbCC auch für die Erdgas- und Biogasaufbereitung, $\text{CH}_4 + \text{CO}_2$ Gasmix, beforscht [6, 41, 42], Abbildung 1. Das hbCC konkurriert mit physikalischen Absorptionsverfahren, Selexol oder Rectisol, bei Precombustion-Verfahren und chemischen Absorptionsverfahren, Aminwäsche, typischerweise bei Postcombustion-Verfahren [4, 40]. Für eine detaillierte Zusammenfassung aller CC-Verfahren sei auf Quelle [1, 4] verwiesen. Alle diese Verfahren haben Ihre prozessspezifischen Vor- und Nachteile. Für hbCC sind in diesem Kontext vor allem die hohe Speicherkapazität, $170 \text{ Nm}^3 \text{ Gas STP in } 1 \text{ m}^3 \text{ Gashydrat}$ [15], die Energieeffizienz und die Umweltverträglichkeit, das Lösungsmittel ist H_2O , hervorzuheben. [40, 41]. Außerdem kann hbCC bei moderatem Druck- und Temperaturniveau umgesetzt werden [20].

2.2.1 hbCC-Prozess

Entscheidend für den hbCC-Prozess ist Temperatur, Druck und Gaszusammensetzung beziehungsweise der Stoffmengenanteil der Komponenten im Prozessstrom. Wie zu Anfangs erwähnt basiert hbCC auf der selektiven CO_2 Abscheidung aus dem Gasmix durch Gashydratsynthese, Abbildung 4 [40]. Das zugrundeliegende Funktionsprinzip ist, dass je nach Gastgasmolekül ein anderer Gleichgewichtsdruck für die Synthese des Gashydrats überschritten werden muss. Vergleiche $L_W\text{-H-V}$ Phasengrenze in Abbildung 8. Die Gase CH_4 , N_2 , H_2 und O_2 setzen einen höheren Synthesedruck voraus als CO_2 [20, 40, 41]. Ein Beispiel, bei 275 K beträgt der minimale Synthesedruck für reines CO_2 Gashydrat 1,6 MPa und für reines H_2 Gashydrat 366 MPa [41]. Dieser signifikante Unterschied in den Gleichgewichtsbedingungen für die Gashydratsynthese bildet die Grundlage für den selektiven hbCC-Prozess [41]. Wird nun ein gasförmiger CO_2 Prozessstrom in Verbindung gebracht mit H_2O und sind die

Gleichgewichtsbedingungen erfüllt, so bildet sich CO_2 Gashydrat der Struktur I. Das CO_2 wird aus der Gasphase durch die Bildung von CO_2 Gashydrat abgeschieden [41]. Das Prinzip des hbCC-Prozesses ist in Abbildung 10 dargestellt.

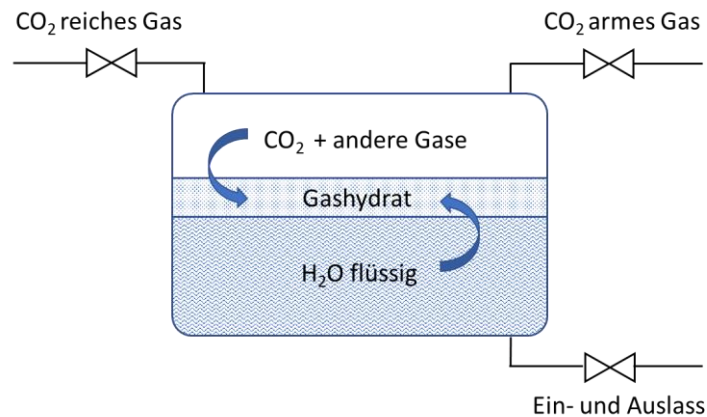


Abbildung 10: Darstellung des hbCC-Prozesses in Anlehnung an [17]. Innerhalb des Systems liegt eine Gasphase V, eine Gashydratphase H und die flüssige Wasserphase L_W vor. Sind die Gleichgewichtsbedingungen erfüllt bildet sich an der Phasengrenze V- L_W die Gashydratphase H aus. Von links kommend strömt der CO_2 reiche Gasmix in das System ein. Durch die Gashydratsynthese wird das CO_2 in der Gashydratphase aufkonzentriert und aus der Gasphase selektiv abgeschieden. Auf der rechten Seite verlässt der CO_2 arme Gasmix das System [41]. Hat sich auf der gesamten V- L_W Phasengrenzfläche eine geschlossene Gashydratschicht gebildet hemmt diese den Stofftransport für die weitere Gashydratsynthese. [21, 23].

Druck, Temperatur und der CO_2 Stoffmengenanteil variiert erheblich bei Vergleich der Pre- oder Postcombustion-Verfahren sowie der Gasaufbereitung. Das bedingt einen signifikanten Einfluss auf die hydratbasierte CO_2 Abscheidung und die Performance von hbCC [40, 41]. Im typischen Abgas herrscht eine Temperatur von etwa $T = 473 \text{ K}$ und ein Druck von rund $p = 0,1 \text{ MPa}$ vor. Der Stoffmengenanteil von CO_2 liegt zwischen $0,03 \leq X_i \leq 0,15$ [41]. Vergleichsweise wird Synthesegas aus Precombustion-Verfahren betrachtet. In diesem Brennbeziehungsweise Synthesegas herrscht eine Temperatur von etwa $T = 673 \text{ K}$ vor und der Druck liegt zwischen $2,5 \text{ MPa} \leq p \leq 7,5 \text{ MPa}$. Der CO_2 Stoffmengenanteil liegt zwischen $0,15 \leq x_i \leq 0,45$ [41]. Aufgrund des hohen CO_2 Stoffmengenanteils und dem höheren Druckniveau eignet sich Synthese- oder Brenngas besser als Abgas zur CO_2 -Abscheidung durch hbCC [40]. hbCC aus dem Abgas durch Postcombustion-Verfahren kann im Gegensatz zu Precombustion-Verfahren mit vergleichsweise weniger Aufwand auf bestehende Anlagen nachgerüstet werden [21, 41]. Die Darstellung eines kontinuierlichen hbCC-Prozesses ist in Abbildung 11 ersichtlich [21, 43].

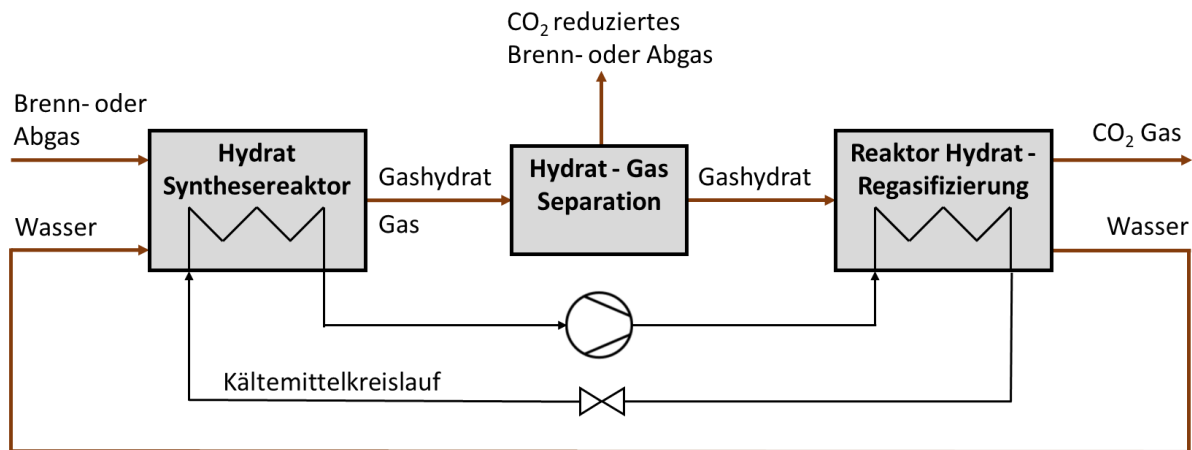


Abbildung 11: Kontinuierlicher hbCC-Prozess in Anlehnung an den SIMTECHE CO₂ Abscheideprozess für IGCC-Kraftwerke, (IGCC – Integrated Gasification Combined Cycle) [43]. Das Synthesegas bzw. Brenngas wird im Synthesereaktor mit CO₂ gesättigten Wasser für die Gashydratformation zusammengeführt. Die Gashydrat-Wassersuspension wird gemeinsam mit dem Gasstrom in den Separationsreaktor überführt. Das aufgereinigte, CO₂ reduzierte Brenngas wird separiert und abgeführt, die Gashydrat-Wassersuspension in den Regasifizierungsreaktor weiter geleitet. Im Hydrat-Regasifizierungsreaktor wird das Gashydrat dissoziiert. Das abgeschiedene CO₂ wird zur weiteren Prozessführung abgeführt, das CO₂ gesättigte Wasser in den Hydrat Synthesereaktor rezirkuliert. Die Synthese- und Dissoziationstemperatur wird über einen Kältemittelkreislauf, z.B. mit Ammoniak, geregelt. Das Druckniveau des Feedstocks ist für die Hydratformation im Falle von Synthesegas üblicherweise ausreichend. Bei Abgas kann ein zusätzlicher Kompressionsschritt für die Anhebung des Drucks notwendig sein [43]. Abbildung in Anlehnung an Quelle [21].

Der Eduktstrom, also der Feedstock aus dem Pre- oder Postcombustionprozess kommend stellt die Ausgangslage für die Entwicklung von hbCC-Prozessen dar. Die Zusammensetzung des Eduktstromes bestimmt das Phasendiagramm. Daraus resultieren die notwendigen thermodynamischen Synthesebedingungen für den hbCC-Prozess. Das erforderliche Synthesedruck- und Temperaturniveau ist dadurch bestimmt [20, 41]. Neben der Entwicklung von Promotoren zur Reduktion des notwendigen Synthesedrucks und der Anhebung der maximal möglichen Synthesetemperatur, werden verschiedene Reaktortypen beforscht. Zentral ist die Maximierung der Phasengrenzfläche zwischen Wasser und Gas, um den Stofftransport zu begünstigen. Im Labormaßstab kommen üblicherweise Rührkessel zum Einsatz. Auch zu Bläsensäulen-, Festbett-, und Strömungsrohrreaktoren liegen Studien vor [20, 40, 43]. Wärme- und Stofftransportphänomene haben maßgeblichen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit, beziehungsweise die Dynamik von hbCC. Für die Beurteilung und den Vergleich von hbCC-Prozessen haben sich Performancefaktoren etabliert, welche im folgenden Kapitel diskutiert werden [43].

2.2.2 Performancefaktoren und wichtige Kennzahlen für hbCC

Wichtige Performancefaktoren oder auch Kennzahlen für die Beurteilung eines hbCC-Prozesses sind [41, 44]:

- Induktionszeitpunkt oder auch Nukleationszeitpunkt beschreibt die Dynamik
- Gasaufnahme der Gashydratsynthese beschreibt die Dynamik
- Hydratsyntheserate beschreibt die Dynamik
- Separationsfaktor beschreibt die Ausbeute
- Splitfaktor beschreibt die Selektivität

Der Induktions- oder auch Nukleationszeitpunkt markiert den Startzeitpunkt der Gashydratsynthese [44]. Als Induktionszeit wird die Zeitspanne zwischen dem in Kontakttreten der Gas-Flüssigphase und der Gashydratsynthese, sprich der Formation von Gashydrat, verstanden [41]. Über den Induktionszeitraum befindet sich das betrachtete System in der stabilen Gashydratregion des Phasendiagramms [15]. Die Induktionszeit setzt sich zusammen aus einer Zeitspanne in welcher sich das Gastgas in der flüssigen Phase löst und der Nukleationszeitspanne bis zur Bildung eines Nukleationskeimes [41]. Definiert ist der Induktionszeitpunkt als der Zeitpunkt, ab welchem die Gasaufnahme der Hydratsynthese messtechnisch erfasst oder die Bildung von Gashydrat erstmals makroskopisch observiert werden kann [15, 20].

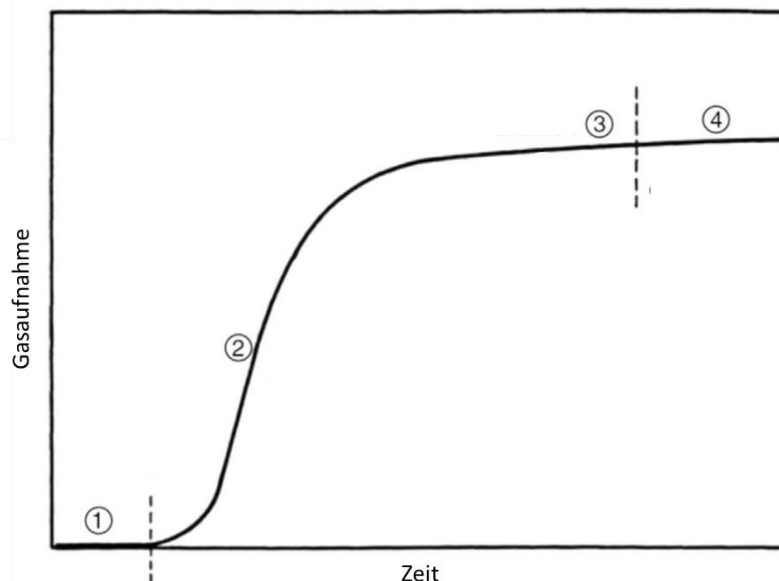


Abbildung 12: Qualitative Beschreibung Induktionszeitpunkt, Gasaufnahme und Hydratsyntheserate. Phase 1: Die Induktionszeitspanne ist beendet wenn die Gasaufnahme zu steigen beginnt. In dieser Phase befindet sich das System in der stabilen Gashydratphase. Aufgrund von Metastabilität beginnt die Gashydratformation erst zum Induktionszeitpunkt. Phase 2: Die Gasaufnahme steigt sehr schnell aufgrund von starker Gashydratformation. Im Gashydrat werden die Gasmoleküle mit einer größeren Dichte als in der Gasphase aufkonzentriert. Die Hydratsyntheserate ist die Ableitung der Gasaufnahme – sprich die Steigung der Kurve. Phase 3: Wie das verfügbare H_2O für die Gashydratsynthese aufgebraucht, nimmt die Steigung ab und die Gasaufnahmekurve flacht ab. Phase 4: Eine finale Gasaufnahme bzw. Hydratsyntheserate hat sich eingestellt [15, 41] Abbildung aus Quelle [15].

Die Gasaufnahme U ist definiert als das molare Verhältnis von Gastgas in der Gashydratphase zum gesamten verfügbaren H_2O des Systems, siehe Gleichung (4) [41]. Dargestellt in Abbildung 12 ist die Gasaufnahme anfangs annähernd konstant bis zum Induktionszeitpunkt. Ab dem Induktionszeitpunkt steigt die Gasaufnahme rapide, verursacht durch eine starke Gashydratformation, um am Ende in einer Sättigung zu enden [41].

$$U = \frac{n_{gas,H}}{n_{H_2O}} \quad (4)$$

Als Hydratsyntheserate R wird die erste Ableitung der Gasaufnahme verstanden. Die Hydratsyntheserate R ist somit die Steigung der Gasaufnahmekurve, Abbildung 12, und dadurch ein Maß für die Geschwindigkeit der Gashydratsynthese, beschrieben in Gleichung (5) [15, 41].

$$R = \frac{n_{gas,H}}{\Delta t \cdot n_{H_2O}} \cdot \left[\frac{mol}{h \cdot mol} \right] \quad (5)$$

Für eine einheitliche Vergleichbarkeit der Hydratsyntheserate unterschiedlicher hbCC Reaktoren schlagen Englezos, Linga et al. eine normierte Hydratsyntheserate R_{N30} vor [40, 45]. Die normierte Hydratsyntheserate R_{N30} wird berechnet ab dem Induktionszeitpunkt über 30 min entsprechend Gleichung (6) [40].

$$R_{N30} = \frac{\Delta n_{30}}{V_{H_2O} \cdot 30} \cdot \left[\frac{mol}{m^3 \cdot min} \right] \quad (6)$$

Δn_{30} entspricht der verbrauchten Menge an Gas in mol für die Hydratsynthese über 30 min ab dem Induktionszeitpunkt. V_{H_2O} entspricht dem vorhandenen Volumen an H_2O im Reaktor und wird mit den 30 Minuten Laufzeit ab Induktionszeitpunkt multipliziert [40]. Prinzipiell geht es darum, die verbrauchte Gasmenge in mol für die Hydratsynthese auf die eingesetzte Wassermenge im Reaktor und über einen einheitlichen Zeitraum zu normieren. Das ermöglicht Skalierungsbetrachtungen und den Vergleich unterschiedlicher Reaktoren und hbCC-Prozesse [45].

Die Performancefaktoren Induktionszeit, Gasaufnahme und Hydratsyntheserate beschreiben die Dynamik von hbCC. Nachfolgend werden die Performancefaktoren behandelt, welche die Abscheideeffizienz quantifizieren. Der Split Faktor, engl. Split Fraction, S.Fr. beschreibt die Ausbeute der Gashydratsynthese und der Separationsfaktor die Selektivität [41]. Für die Erklärung der Faktoren S.Fr. und S.F. wird ein binäres $CO_2 + N_2$ Gasmisch als Feed für den hbCC-Prozess angenommen. Die Ausbeute an CO_2 wird anhand der Split Faktors S.Fr. quantifiziert und berechnet sich wie folgt in Gleichung (7) beschrieben [14, 44].

$$S. Fr. = \frac{n_{CO_2}^H}{n_{CO_2}^{gas}} \quad (7)$$

Im Zähler steht die Stoffmenge des sich in der Gashydratphase befindlichen CO_2 . Im Nenner die Stoffmenge des CO_2 aus der Gasphase, dem Feedstock für den hbCC-Prozess. Für die

Berechnung des S.Fr. sind die vorherrschenden Stoffmengen nach Abschluss des Experiments relevant [14].

$$S.F. = \frac{n_{CO_2}^H \cdot n_{N_2}^{gas}}{n_{N_2}^H \cdot n_{CO_2}^{gas}} \quad (8)$$

Der Separationsfaktor S.F. quantifiziert die Selektivität des hbCC-Prozesses, Gleichung (8). Die Variablen n^{gas} sind die entsprechenden Stoffmengen von CO₂ und N₂ der Gasphase. Gleichermäßen sind für n^H jeweils die Stoffmengen von CO₂ und N₂ in der Gashydratphase nach Abschluss des hbCC-Prozesses einzusetzen. Ein hoher S.F. bedeutet einen größeren Stoffmengenanteil an CO₂ in der Gashydratphase im Vergleich zu einem niedrigen S.F.

Die Performancefaktoren S.Fr. und S.F wurden unter der Annahme eines binären CO₂ + N₂ Gasgemisches als Feedstock erklärt. Grundvoraussetzung für die Bildung von Gashydrat ist der Kontakt der Gasphase mit H₂O. Demzufolge liegt zumindest ein 3 Komponentensystem vor [41]. Die beteiligten Komponenten und deren Stoffmengenanteil haben signifikanten Einfluss auf das Phasendiagramm und die Phasengrenze der stabilen Gashydratphase, Abbildung 8 [38]. Promotoren, wie zum Beispiel Tetrabutylammoniumbromid, kurz TBAB, reduzieren den Gleichgewichtsdruck von CO₂ Gashydrat um einen Faktor > 10 bei einer Zugabe von TBAB unter 1 mol % [46]. Die Beschreibung eines solchen Systems mit mehreren Komponenten unterschiedlicher Stoffmengenanteile erfolgt am besten in einem P,x_i- Diagramm, siehe Abbildung 13 [38].

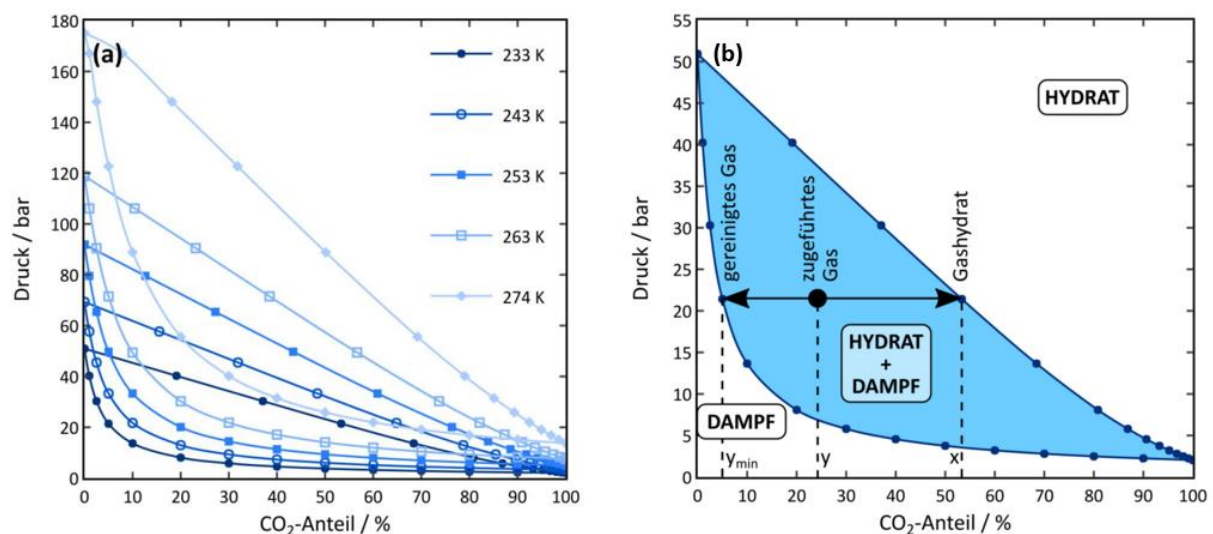


Abbildung 13: Darstellung von P,x-Diagrammen eines CO₂ + N₂ + H₂O Systems mit 1 mol% H₂O. Auf Diagramm (a) sind 5 Isothermen von 233 K bis 274 K dargestellt. Vor allem für N₂ + CO₂ Gasgemische mit geringem CO₂ Stoffmengenanteil, typisch für Postcombustion Stoffströme, zeigt sich, dass mit niedrigerer Synthesetemperatur ein maßgeblich niedriger Synthesedruck einhergeht. Abbildung (b) zeigt die 233 K Isotherme aus dem Diagramm (a) im Detail. Zwischen den Zweiphasen-Koexistenzlinien der 233 K Isotherme liegt das Zweiphasengebiet Dampf und Hydrat. Links darunter ist die gasförmige Dampfphase und rechts darüber die reine Gashydratphase. Wird nun ein Feedstock mit Stoffmengenanteil y bei gegebenem Druckniveau und 233 K zugeführt, bildet sich Gashydrat mit einem Stoffmengenanteil $x > y$ und der CO₂ Stoffmengenanteil des Feedstocks wird durch die Hydratformation auf einen Stoffmengenanteil $y_{min} < y$ reduziert [38, 47] Abbildung aus Quelle [47].

Das zugrundeliegende Prinzip für den in Abbildung 13b skizzierten CO₂ Abscheidungsprozess ist die unterschiedliche Affinität von Gasmolekülen die Kavitäten der Gashydratstruktur zu belegen. Durch die unterschiedliche Affinität von CO₂ und N₂ sich im Gashydrat anzureichern, kann das CO₂ separiert werden. Der molare Stoffmengenanteil x im Gashydrat ist bezogen auf das N₂ + CO₂ System. Wird bei isobarer und isothermer Prozessführung bis zum Ende genügend Wasser für die Hydratsynthese nachgeführt, sinkt der CO₂ Stoffmengenanteil im gasförmigen Feedstock so lange, bis das thermodynamische Minimum y_{\min} erreicht ist. Final liegt ein mit CO₂ angereichertes Gashydrat mit einem Stoffmengenanteil $x > y$ und ein durch CO₂ Abscheidung aufgereinigter Feedstock mit einem Stoffmengenanteil $y_{\min} < y$ vor [47].

2.2.3 hbCC – Stand der Technik

Um den Stand der Technik abzubilden, wird zuerst eine kategorische Übersicht der aktuell beforschten hbCC-Prozesse aufgestellt. hbCC-Prozesse können kategorisiert werden durch [19]:

- die Art des Gashydrates
- den Reaktor
- Hydratsynthesetechnik

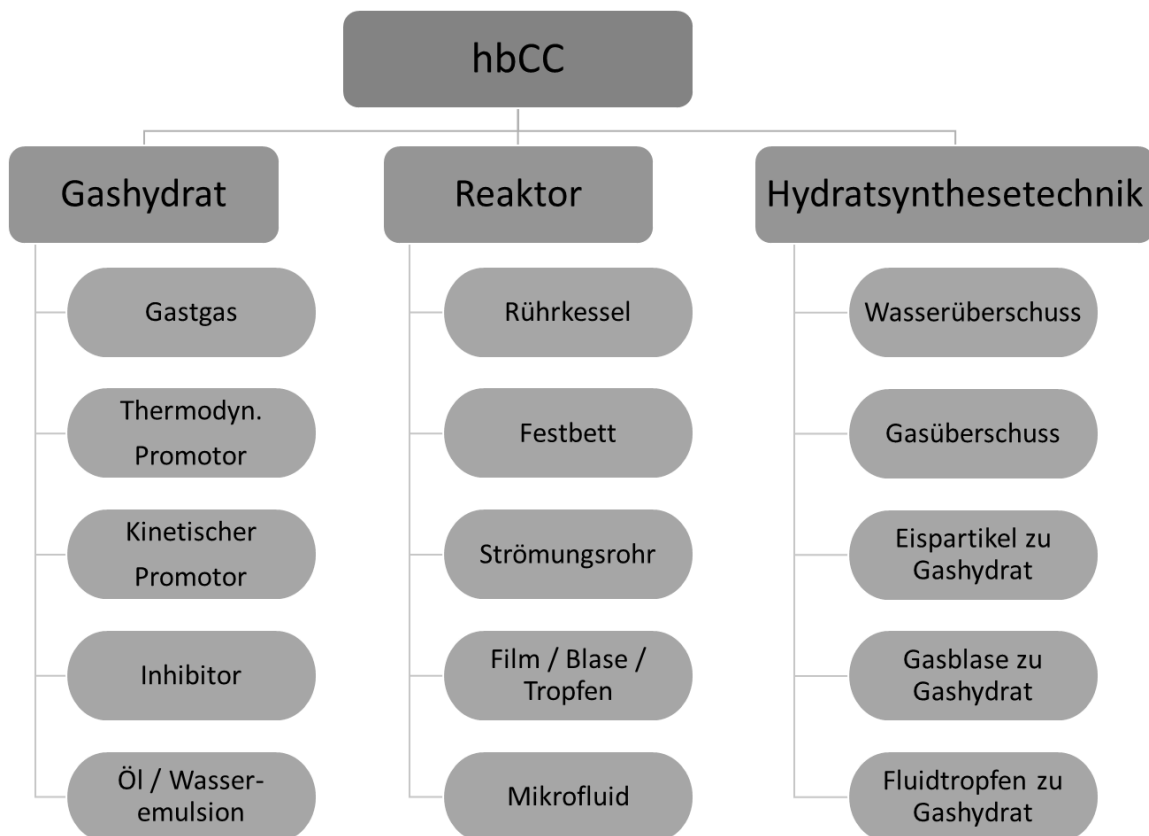


Abbildung 14: Hierarchische Übersicht der drei Hauptkategorien zur Einteilung von hbCC-Experimenten. Kategorisierung nach der Art des Gashydrates, dem Reaktortyp und der Hydratsynthesetechnik respektive der Prozessführung. Die Art des Gashydrates ist bestimmt durch das hydratformierende Gastgas, die Anwesenheit von thermodynamischen Promotoren, generell durch die Zusammensetzung des initialen Gasgemisches. Kinetische Promotoren haben Einfluss auf die Dynamik der Gashydratsynthese und Dissoziation. Der Reaktortyp beeinflusst maßgeblich Stofftransport und Wärmetransportphänomene durch zum Beispiel reaktorspezifische

Manipulation der Phasengrenzfläche. Die unterschiedlichen Hydratsynthesetechniken führen äußerst wahrscheinlich zu einer für die Synthesetechnik typische Kinetik [19]. Abbildung in Anlehnung an [19].

In Anbetracht der Vielfalt an Gastgastypen und der großen Anzahl thermodynamischer und kinetischer Promotoren ergibt sich durch die Kombination mit den in Abbildung 14 aufgeführten Reaktortypen und Synthesetechniken eine umfangreiches Spektrum an möglichen Gashydrat Synthese- und Dissoziationsexperimenten [19]. Auch wenn sich die relevanten Gasgemische für hbCC auf $H_2 + CO_2$, $CH_4 + CO_2$ und $N_2 + CO_2$ reduzieren, verbleibt neben Begleitstoffen des Gasgemisches noch die große Anzahl verfügbarer Promotoren und die vielfältige Kombinationsmöglichkeit relevanter Reaktortypen und Synthesetechniken [41]. Die zu beobachtende Hydratsyntheserate hängt maßgeblich von den experimentellen Parametern, Abbildung 14, ab und werden im Folgenden behandelt.

2.2.3.1 Kategorie gashydratspezifische Faktoren

In Bezug auf die Kategorie Gashydrat bestimmt das Stoffmengenverhältnis zwischen CO_2 und H_2 , CH_4 oder N_2 den Gleichgewichtsdruck beziehungsweise die Gleichgewichtstemperatur der stabilen Gashydratphase im Phasendiagramm [41]. Die thermodynamischen Promotoren THF, TBAB, oder Cyclopentane CP reduzieren den notwendigen Synthesedruck und die maximale Synthesetemperatur signifikant [19, 20].

Kinetische Promotoren haben positiven Einfluss auf die Dynamik der Gashydratsynthese, ohne das thermodynamische Gleichgewicht zu beeinflussen. Eine schnellere Gashydratformation und kürzere Induktionszeiten werden beobachtet. Bekannte kinetische Promotoren sind Tenside, wie zum Beispiel Natriumdodecylsulfat SDS, (engl. sodium dodecyl sulfate). Diese verringern die Oberflächenspannung des Wassers und erhöhen die Löslichkeit des Gastgases [20]. Tenside werden im Gegensatz zu thermodynamischen Promotoren wie THF nicht in die Gitterstruktur des Gashydrates inkludiert. Dadurch entstehen bei Einsatz von Tensiden keine Nachteile in der CO_2 Ausbeute oder dem Separationsfaktor [20]. Auch durch den Einsatz von Aminosäuren wird eine bessere Kinetik erreicht [48].

Inhibitoren und Öl / Wasseremulsionen sind der Vollständigkeit halber aufgeführt. Diese Faktoren spielen vor allem in der petrochemischen Industrie eine Rolle zur Vermeidung von mit Gashydrat verstopften Pipelines [15]. Für Details sei auf Quelle [15] verwiesen.

2.2.3.2 Kategorie Reaktortyp und Hydratsynthesetechnik

Die Bauform beziehungsweise der Reaktortyp hat in Zusammenhang mit der Hydratsynthesetechnik signifikanten Einfluss auf die Gasaufnahme und die Hydratsyntheserate. Durch die Ausführung des Reaktors wird die Gas-Wasser Phasengrenzfläche direkt beeinflusst. Folglich kann durch eine größere Phasengrenzfläche der Stoff- und Wärmetransport erhöht und die Hydratsyntheserate gesteigert werden [19, 40]. Im Labormaßstab werden oft Experimente im Rührkessel durchgeführt. Daneben werden Festbett-, Strömungsrohr-, Blasen-/Tropfen- und Mikrofluidreaktoren oder Mischformen daraus beforscht [19].

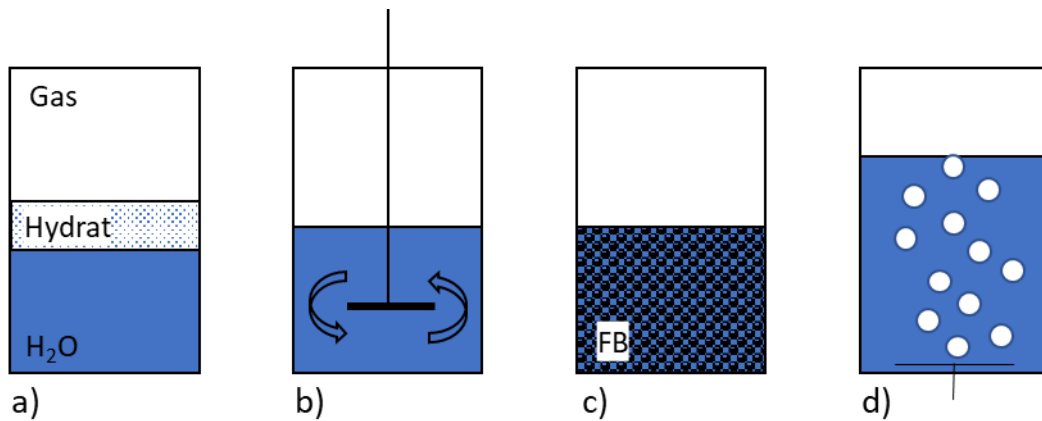


Abbildung 15: Vereinfachte Darstellung der Standard Reaktortypen. a) Filmreaktor: Gashydratfilm bildet sich auf der Phasengrenzfläche zwischen H_2O und Gas [17, 49]. b) Rührkessel: Das Wasser wird mit einem Rührer gemischt. c) Festbettreaktor: Der Reaktor ist mit einer Schüttung beziehungsweise einer Packung befüllt. Für das Festbett FB werden Geometrien zur Maximierung der Oberfläche verwendet. Das sind zum Beispiel Glaskugeln oder Metallgitter. Für hbCC werden auch poröse Medien wie Kiesel sand, Kieselgel oder Polyurethanschaum verwendet. d) Blasensäulenreaktor: Die stehende Wassersäule wird von Gasblasen die von unten zugeführt werden durchströmt. Darstellung in Anlehnung an [40] und [19].

Reaktor a) und b), aus Abbildung 15, werden typischerweise als Batchprozess umgesetzt [20, 49]. Festbettreaktoren, c), können als Batchprozess, Semibatchprozess oder kontinuierlich durchströmt betrieben werden. Der Blasensäulenreaktor, d), wird kontinuierlich mit Gas durchströmt [19, 40]. Neben den vorher beschriebenen Reaktortypen wird auch im kontinuierlich betriebenen Strömungsrohrreaktor hbCC realisiert [43]. Untersuchungen der Gashydratsynthese- und Dissoziationskinetik werden auch an Mikrofluidreaktoren umgesetzt. Mikrofluidreaktoren aber auch Blasen-/Tropfenreaktoren ermöglichen die mikroskopische Beobachtung des Synthese- oder Dissoziationsprozesses an der Phasengrenzfläche eines einzelnen Tropfens oder einer einzelnen Blase [19].

Abhängig vom Reaktortyp kommen mehrere oder nur eine Hydratsynthesetechnik, siehe Abbildung 14, in Frage. In einem Blasensäulenreaktor liegt offensichtlich ein Überschuss an Wasser vor. Interessant ist hbCC im Strömungsrohrreaktor. Je nach Wasser zu Gas Verhältnis des Feedstocks kann der Eduktstrom am Eingang des Strömungsrohres in Form von dispergierten Gasblasen in der Fluidphase oder als gleichmäßig verteilte Wassertropfen in der Gasphase vorliegen [43]. Werden Festbettreaktoren im Semibatchprozess oder kontinuierlich durchströmt betrieben, so kann über die Regelung der Massenströme das Verhältnis der Reaktanten eingestellt werden [19]. Die Hydratsynthesetechnik Eis zu Gashydrat ist relevant zur Nachahmung der Gashydratformation in geologischen Gesteinsformen und wird in dieser Arbeit nicht tiefer behandelt. Zusammenfassend ist zu sagen, dass die Hydratsyntheserate maßgeblich von der hbCC-Prozessführung abhängt. Die Ausführung des Reaktors, die Rate der Wärmeabfuhr und Position der Kühlung sowie die thermophysikalischen Eigenschaften etwaiger Schüttung bei Festbettreaktoren sind maßgebliche Parameter für die Dynamik der Gashydratsynthese und -dissoziation. Unterschiedliche Hydratsynthesetechniken führen äußerst wahrscheinlich zu synthesespezifischer Kinetik der Gashydratformation und einer räumlich heterogenen Verteilung des Gashydrates im Reaktor [19]. Ausgewählte Performance Ergebnisse von $CO_2 + N_2$ Gashydratsynthese - Experimenten sind in Tabelle 1 ersichtlich [41].

Tabelle 1: Vergleich ausgewählter hbCC Performance Ergebnisse aus einem CO₂ + N₂ Gasgemisch mit und ohne Promotoren. Die Werte der CO₂ Stoffmenge Hydrat und Gas, sind die Stoffmengenanteile welche am Ende des Experiments vorherrschen [41].

Studie	a)	b)	c)	d)	e)
Reaktortyp	Rührkessel	Rührkessel	Festbett	Festbett	Rührkessel
Stoffmenge Gasgemisch / -	0,169 CO ₂ + 0,831 N ₂	0,169 CO ₂ + 0,831 N ₂	0,17 CO ₂ + 0,83 N ₂	0,17 CO ₂ + 0,82 N ₂ + 0,01 SO ₂	0,17 CO ₂ + 0,83 N ₂
Promotor	-	1 mol % THF	-	-	1 mol % TBANO ₃ *
Temperatur / °C	0,55	0,55	0,55	0,55	1 / 2
Druck / MPa	9 / 10 / 11	1,5	10	9,6	2,5 / 3,3 / 4
Induktionszeit / min	F ^{**} : 10,3 – 1063, M ^{***} : 6,3 – 154	F ^{**} : < 1	F ^{**} : 43 – 86	F ^{**} : 10 – 19	F ^{**} : 2,5 – 22
CO ₂ Stoffmenge Hydrat / -	0,551 – 0,573		0,46	0,43	0,61 – 0,64
CO ₂ Stoffmenge Gas / -	0,097 – 0,109	0,104			0,079 – 0,081
Separationsfaktor / -	0,367 – 0,421		0,04	0,09	0,65 – 0,67
Splitfaktor / -	5,3 – 13,2		4	13	14,5 – 15,5

* TBANO₃ = Tetrabutylammoniumnitrat (Promotor), ** F = Frisches H₂O für die Synthese, *** M= Memoryeffekt, H₂O das bereits einen Synthese- und Dissoziationszyklus durchlaufen hat.

Tabelle 1 verschafft einen Überblick in welcher Größenordnung die Performancefaktoren für ein CO₂ + N₂ Gasgemisch mit und ohne Promotoren liegen. Linga et al. [14, 44] haben Syntheseexperimente bei 9, 10 und 11 MPa und 0,55 °C in einem Rührkessel, Abbildung 15b, durchgeführt [14, 44]. Die Beimischung von 1 mol % THF reduziert den Synthesedruck und die Induktionszeit signifikant, siehe Tabelle 1 a) und b). Weiters ist die Induktionszeit erheblich reduziert, wenn für die Gashydratsynthese Wasser verwendet wird, welches bereits einmal einen Gashydratsynthese- und Dissoziationszyklus durchlaufen hat. Dieses Phänomen wird als Memoryeffekt bezeichnet [14, 44]. Daraboina et al. untersuchten den Einfluss von SO₂ auf den hbCC-Prozess für Postcombustion Verfahren in einem mit Kieselsand befüllten Fixbettreaktor, Abbildung 15c, [50]. Im Vergleich zum reinen CO₂ + N₂ Gemisch hat sich durch die Anwesenheit von 1 mol % SO₂ die Induktionszeit um drei Viertel reduziert. Der Synthesedruck hat sich leicht reduziert. Splitfaktor und Separationsfaktor haben sich deutlich verbessert, vergleiche Spalte c) und d) aus Tabelle 1 [50]. Li et al. untersuchten die Auswirkung auf die Performance von hbCC bei Zugabe von Promotoren wie TBAB oder TBANO₃. Spezifischer wird jedoch bei der Gashydratsynthese mit TBAB oder TBANO₃ kein reines Gashydrat oder Clathrat aus H₂O Molekülen gebildet, weil die TBAB und TBANO₃ Moleküle in die Gitterstruktur des Clathrates mit eingebunden wird. Man spricht deshalb von Semi-Clathraten. Aus der Studie geht hervor, dass mit 1 mol % TBANO₃ die besten Ergebnisse in Bezug auf Split- und

Separationsfaktor erzielt werden, siehe Tabelle 1,e). Durchgeführt wurden die Experimente in einem Rührkessel [51].

2.2.3.3 hbCC-Pilotanlage und Wirtschaftlichkeit

Im Zuge eines Gemeinschaftsprojektes von Simteche, Nexant und Los Alamos National Laboratory, kurz LANL, wurde auch schon über den Labormaßstab hinaus eine hbCC-Pilotanlage für ein IGCC-Kraftwerk umgesetzt. Aus dem Ergebnisbericht geht hervor, dass der zwei-stufige hbCC-Prozess mit Promotor bei 90 % CO₂ Abscheidung günstiger ist als ein Absorp-tionsprozess mit Selexol. Die Stromgestehungskosten steigen bei Anwendung der CC-Tech-nologien im Vergleich zum Basisszenario für Selexol um 36 % und für hbCC um 34 %. Die CO₂ Vermeidungskosten liegen für Selexol bei 25,3 US\$ / tCO₂ und für hbCC bei 23,6 US\$ / tCO₂ [40, 52].

2.3 hbCC durch thermisches Verdampfen unter Druck - PTE

Ein scheinbar in Vergessenheit geratener Syntheseweg ist das Gastgasgemisch am Synthe-seort mit gasförmigen H₂O_(g) direkt in Kontakt zu bringen. Das flüssige Wasser H₂O_(l) wird dafür im Reaktor verdampft und der Wasserdampf über einen Temperaturgradienten an den Syntheseort transportiert. Weil der Reaktor mit dem Gasgemisch unter Druck gesetzt ist, wird das hbCC-Verfahren „Thermisches Verdampfen unter Druck“, (engl. pressurized thermal evaporation, PTE) [23], genannt, Abbildung 16 [21, 23].

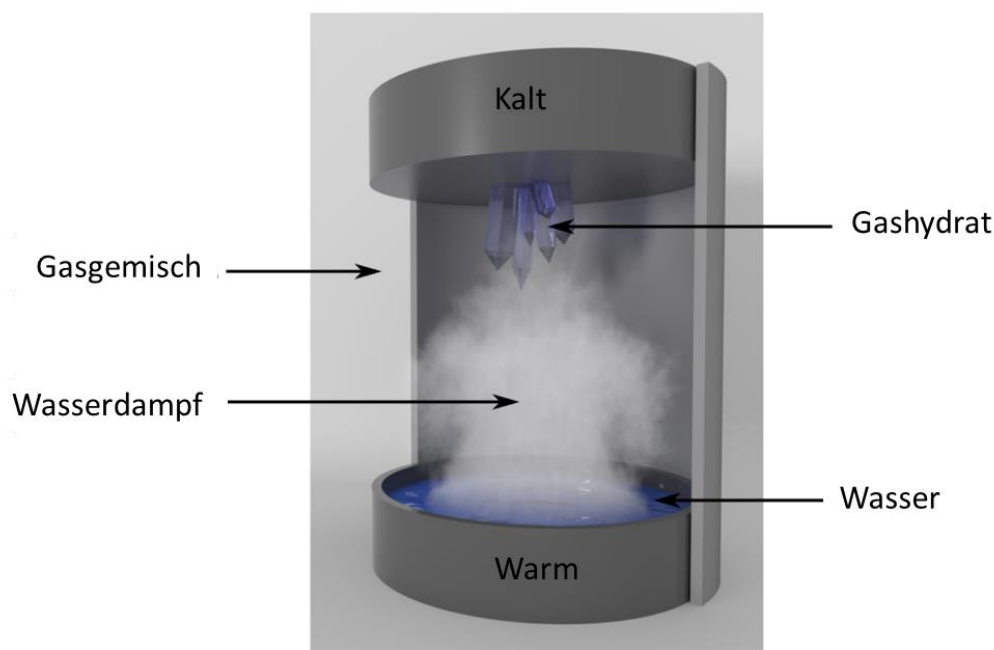


Abbildung 16: Darstellung der Gashydratsynthese durch Thermisches Verdampfen unter Druck, kurz PTE [23]. Auf dem Reaktorboden wird das flüssige H₂O_(l) aufgebracht. Das Reaktorvolumen ist mit Gasgemisch oder Reingas unter Druck gesetzt. Das H₂O_(l) wird verdampft und über den Temperaturgradienten an den Syntheseort transportiert. Die Gashydratformation erfolgt dort direkt aus der Gasphase beim Aufeinandertreffen vom gashydratformierenden Gastgas und gasförmigen H₂O_(g). Man spricht deshalb auch von Gasphasenabscheidung. Vice versa kann durch Anpassung von Druck und Temperatur, auf ein nichtstabiles Niveau für Gashydrat, der Zerfall des Gashydrates, sprich der Dissoziationsprozess umgesetzt werden. Abbildung aus Quelle [21].

Ceccotti führte 1966 Gashydratsyntheseexperimente mit Propan und Ethan durch und berichtet von Gashydratformation direkt aus der Gasphase [24]. Cady untersuchte 1981 bis 1985 die Zusammensetzung und Struktur der Gashydrate aus vielen verschiedenen hydratformierenden Gastgasmolekülen von H_2S bis Br_2 . Der Prozess nach Cady verdampft eine bekannte Menge an Wasser in einem Gastgasgemisch. Das Gashydrat formiert sich an der kalten Reaktoroberfläche direkt aus gasförmigen $\text{H}_2\text{O}_{(g)}$ und Gastgas [25–27]. Cecotti und Cady synthetisierten kein Gashydrat über einem Druck von 0,5 MPa und waren auf Gase mit kleineren Synthesedrücken beschränkt. Arzbacher et al. knüpfen an Cecottis und Cadys Arbeit an und verfolgen den Syntheseweg über die Gasphasenabscheidung an den prominentesten Gashydraten, denen mit CO_2 und CH_4 , weil dieser Syntheseweg entscheidende Vorteile mit sich bringt [21, 23].

Ein großer Vorteil von PTE liegt darin, dass der Stofftransport hin zur Wachstumsfront der Gashydratkristalle nicht durch die initial formierte Gashydratschicht limitiert wird, siehe Abbildung 17. Bei Gasphasenabscheidung durch PTE resublimiert das Gashydrat direkt auf der Substratoberfläche oder der Gashydratschicht beziehungsweise kondensiert zuerst das Wasser auf dem Substrat bevor sich die initiale Gashydratschicht bildet, Abbildung 17c. Die Gastgas- und $\text{H}_2\text{O}_{(g)}$ Moleküle für die Hydratformation liegen direkt an der Gashydratschicht in gasförmigen Aggregatzustand vor. Gegensätzlich verhält es sich mit etablierten Verfahren, Abbildung 15 und Abbildung 14, bei denen eine initial gebildete Hydratschicht die Gastgasphase von der festen oder flüssigen H_2O Phase trennt. Nach der Bildung der initialen Hydratschicht hemmt diese initiale Hydratschicht denn Stofftransport von H_2O oder Gastgasmolekülen an die Wachstumsfront der Hydratschicht, siehe Abbildung 17a, b [23].

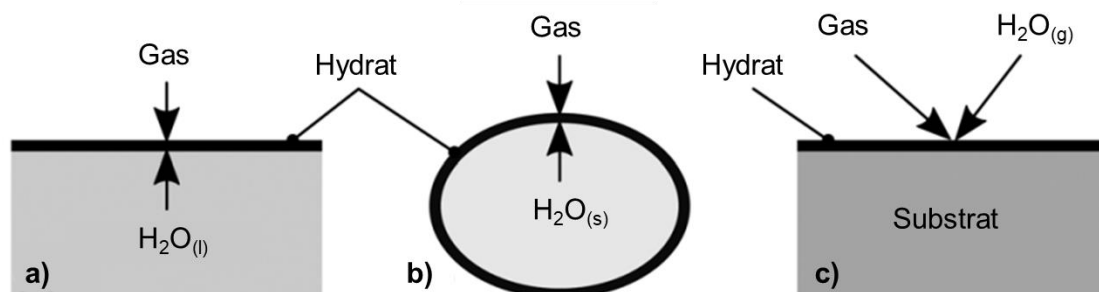


Abbildung 17: Darstellung der Hydratformation unterschiedlicher Hydratsynthesetechniken. a) Hydratformation an der Flüssig-Gasphasengrenzfläche zwischen Wasser $\text{H}_2\text{O}_{(l)}$ und Gastgas. b) Hydratformation an der Fest-Gasphasengrenzfläche zwischen Eis $\text{H}_2\text{O}_{(s)}$ und Gasgas. c) Hydratformation an der Substratoberfläche oder auf der initialen Hydratschicht direkt aus der Gasphase mit Gastgas und Wasserdampf $\text{H}_2\text{O}_{(g)}$. Abbildung aus Quelle [23].

Ein weiterer Vorteil von PTE ist die Möglichkeit den Stofftransport an das Substrat beziehungsweise die Wachstumsplattform über die sorgfältige Einstellung des Temperaturgradienten gezielt beeinflussen zu können. Die Gasphasenabscheidung durch PTE eignet sich besonders gut für eine akkurat reproduzierbare Synthese von dünnen Gashydratschichten. Der Massentransport des $\text{H}_2\text{O}_{(g)}$ für die Hydratsynthese an das Substrat wird über die Verdampfungsrate des $\text{H}_2\text{O}_{(l)}$ gesteuert. PTE eignet sich daher sehr gut für die Untersuchung des Hydratbildungs- und Dissoziationsprozesses bei verschiedenen p, T- Prozessniveaus [21, 23].

Arzbacher et al. haben durch PTE bei einem Synthesedruck von 10 bar und 20 bar im Temperaturbereich - 12,15 °C bis - 8,15 °C CO₂-Gashydrat der Struktur I synthetisiert [23, 53, 54]. Ein entsprechendes Phasendiagramm mit empirischen Daten für die L_w-H-V Phasengrenze ist auf Abbildung 18 ersichtlich [41]. Für die CO₂ Gasphasenabscheidung durch PTE aus einem reinem CO₂ Synthesegasgemisch muss der Dampfdruck von CO₂ für die Wahl der richtigen Syntheseparameter p und T mitberücksichtigt werden. Aufgrund der Kondensation des CO₂ bei hohem Druck gibt es einen zweiten Quadrupol am Schnittpunkt der L_w-H-V mit der L_{CO₂}-H-V Phasengrenzlinie [41]. Für ein tertiäres System, wie es zum Beispiel ein N₂ + CO₂ + H₂O System ist, wurden für den Temperaturbereich unterhalb des Gefrierpunkts von Wasser keine empirischen Ergebnisse durch die Literaturrecherche gefunden. Das liegt daran, dass die derzeit etablierten hbCC-Verfahren auf der Synthese mit flüssigem Wasser basieren. Durch die Synthese mit PTE ist die Hydratformation aus der Gasphase nicht auf einen Temperaturbereich > 0 °C limitiert [23, 54]. Ein Phasendiagramm für die Gasphasenabscheidung durch PTE aus einem tertiären N₂ + CO₂ + H₂O System ist auf Abbildung 13 ersichtlich.

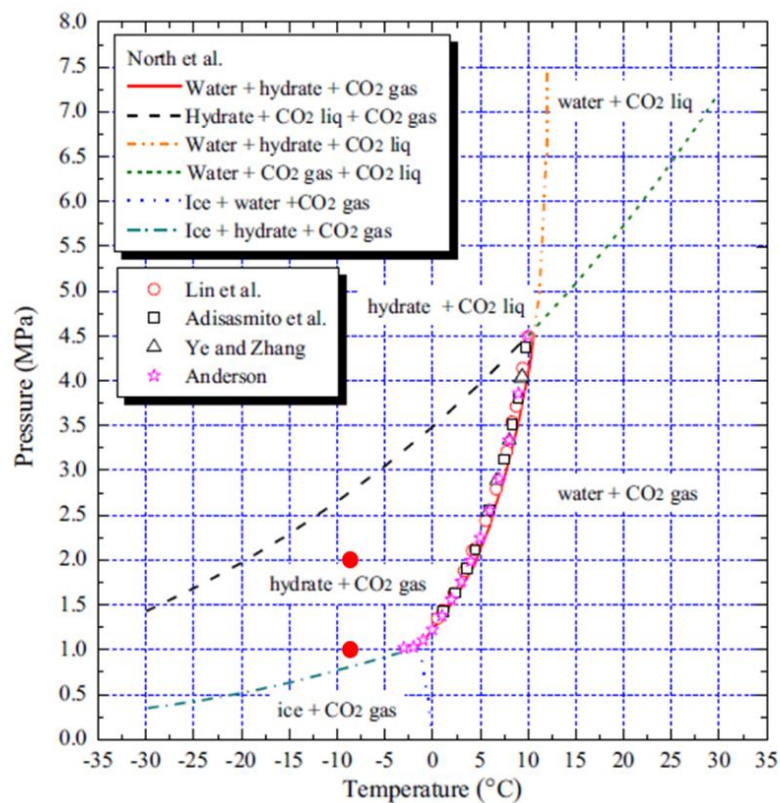


Abbildung 18: Empirisches Phasendiagramm für ein binäres CO₂-H₂O System. Die p,T Synthesebedingungen für die PTE-Experimente von Arzbacher et al. sind durch die roten Punkte markiert [54]. Das Phasendiagramm wurde aus den experimentellen Daten der Studien [55–59] in Quelle [41] zusammengefasst.

Typische Abscheideraten für hbCC im Rührkessel oder im Spray-Injection-Reaktor, letztere zerstäuben das Wasser über eine Düse in das Reaktorvolumen, liegen in der Größenordnung von g / min und darüber [60, 61]. Die Abscheideraten von PTE mit den Synthesebedingungen aus Abbildung 18 liegen in der Größenordnung von mg / min cm² [23]. Unter den genannten Synthesebedingungen ist PTE im Vergleich ein sehr langsamer Prozess. Die

Substratoberfläche für die Hydratformation ist jedoch skalierbar und die Synthesetemperatur nicht auf den positiven Gradbereich limitiert. Durch die Optimierung des H₂O Massentransports an die Substratfläche, (z.B. durch die Anpassung des Temperaturfeldes im Reaktor), kann die Hydratformation möglicherweise beschleunigt werden [23, 53]. Ein Scale-Up-Reaktor für die Untersuchung des PTE Verfahrens im größeren Maßstab wird zum Zeitpunkt des Verfassens dieser Arbeit gerade umgesetzt [47]. Durch die Erweiterung des möglichen Betriebs-temperaturbereiches unter 0 °C mag sich das PTE-Verfahren möglicherweise als vorteilhaft für hbCC Applikationen wie zum Beispiel der Gasseparation erweisen [23].

PTE erlaubt eine sehr gute Kontrolle der p,T Syntheseparameter an der Stelle der Hydratformation. Der Massentransport des H₂O an das Substrat kann über die Einstellung des Temperaturfeldes gesteuert werden. Diese Vorteile erlauben eine gut reproduzierbare Synthese dünner Gashydratschichten auf dem Substrat unter ausgewählten p,T Syntheseparametern. Durch subsequente Synthese- und Dissoziationsexperimente kann der Zusammenhang zwischen dem Syntheseweg des Gashydrates und dessen Auswirkung auf die Dissoziationskinetik untersucht werden [23, 54]

2.4 hbCC - aktueller Forschungsstand

2.4.1 Thermodynamik

Zu den thermodynamischen Formationsbedingungen von CO₂ Gashydrat, dessen molekularen Struktur und thermophysikalischen Eigenschaften liegen zahlreiche Studien vor [41, 62]. Die CO₂ Abscheidung aus H₂ + CO₂, CH₄ + CO₂ und N₂ + CO₂ Gasgemischen unterschiedlicher Zusammensetzung ist thermodynamisch gut verstanden [41]. Der Fokus der Studien liegt vor allem auf der Reduktion des notwendigen Synthesedrucks durch die Anwendung thermodynamischer Promotoren, siehe auch Kapitel 2.2.3.1. Thermodynamischen Promotoren begünstigen die Hydratformation und hemmen dadurch die Dissoziation. Kinetische Promotoren begünstigen sowohl die Hydratformation als auch die Dissoziation und verbessern die Gasaufnahme [62]. Ein reduzierter Synthesedruck wirkt sich nachteilig auf den Massentransport an die Wachstumsfront der initialen Hydratschicht aus und eine vollständig ausgebildete Hydratschicht zwischen H₂O und Gasphase wirkt wie eine Barriere für den Massentransport [62], Abbildung 17 a), b). Bei der Hydratformation durch PTE bildet sich keine trennende Hydratschicht zwischen H₂O und Gasphase weil die Komponenten stets gasförmig an der Wachstumsfront der Hydratschicht vorliegen [23, 54].

2.4.2 Kinetik

Die Kinetik der Hydratformation und Dissoziation ist weniger gut verstanden als die Thermodynamik. In Quelle [19] sind die im Laufe der letzten 2 Jahrzehnte entwickelten kinetischen Modelle für das Hydratwachstum gegenübergestellt. Hydratwachstum kann in zwei subsequente Schritte unterteilt werden. Zuerst erfolgt die Nukleation dann das subsequente Hydratwachstum an den Nuklei. Die Nukleation ist ein stochastischer Prozess, bei dem sich Wasser und Gasmoleküle zu Clustern kritischer Größe anordnen und heranwachsen, den Nuklei. Das subsequente Hydratwachstum ist der Prozess des kontinuierlichen Wachstums eines stabilen Nuklei zu festen Hydratstrukturen [63]. Der Prozess kann an der Gasaufnahmeurve

nachverfolgt werden, Abbildung 12. Die Nukleation erfolgt während der Induktionszeit. Zum Induktionszeitpunkt 1 startet das Hydratwachstum, die Gasaufnahmekurve steigt [19]. Das Hydratwachstum wird als komplexes Grenzflächenphänomen beschrieben und ist ein Mehrkomponentenprozess, (Wasser, Gas, Hydrat), ein mehrphasiger Prozess, (fest, flüssig und gasförmig), und ein mehrdimensionaler Prozess, (molekular und makroskopisch), inklusive der Wechselwirkungen [19]. Auf makroskopischer Ebene wird das Hydratwachstum üblicherweise über die Gasaufnahme und die Messung der p,T-Bedingungen im Reaktor quantifiziert. Auf mikroskopischer Ebene kann das Hydratwachstum als eine Kombination folgender drei Punkte verstanden werden [19]:

- Massentransfer der H₂O und Gastgasmoleküle an die Wachstumsfront der Hydratschicht
- Die intrinsische Reaktionskinetik an der Hydratoberfläche
- Wärmeabfuhr der exothermen Hydratformationsenthalpie von der Hydratoberfläche

Die vorliegenden Hydratwachstums Modelle sind analytische, semi-empirische oder numerische Modelle und sind teilweise auf spezifische Reaktortypen ausgerichtet. Eine gute Übersicht und Kategorisierung der Modelle ist in Tabelle 1 aus Quelle [19] zu finden. Es gibt kein universelles einheitliches Modell und je nach Synthesetechnik, Synthesebedingungen oder Reaktortyp dominieren andere Einflussfaktoren das Hydratwachstum [19]. Die Einflussfaktoren und Kontrollmechanismen der Modelle werden nach folgender Auflistung kategorisiert, Tabelle 1 aus Quelle [19]:

- Reaktionskinetik, (Arrhenius)
- Massentransport
- Wärmetransport
- Kombination aus Massentransport und Reaktionskinetik
- Kombination aus Wärmetransport und Reaktionskinetik
- Fluidodynamik und Wärmestrom kombiniert mit Reaktionskinetik

2.4.3 Hydratformations- und Dissoziationsdynamik, offene Fragen

Neben der Kinetik der Hydratformation und Dissoziation gibt es zwei weitere Phänomene, die noch nicht vollends erklärt sind, der Selbsterhaltungseffekt und der Memoryeffekt. Der Selbsterhaltungseffekt beschreibt das Fortbestehen der Hydratstrukturen außerhalb von thermodynamisch stabilen Phasenbedingungen, bei denen die Dissoziation des Hydrats erwartet wird [21, 23]. Eine oft vertretene Erklärung für das Phänomen ist, dass sich zu Beginn der Dissoziation eine das Hydrat umhüllende Eisschicht bildet, welche die weitere Dissoziation unterbindet. Diese Theorie kann jedoch nicht schlüssig die Unterschiede im Dissoziationsverhalten der umgesetzten PTE Synthese- und Dissoziationsexperimente aus [21, 23] erklären. Außerdem kann eine konservierende Eisschicht um das Gashydrat nicht die Abhängigkeit des Selbsterhaltungseffekts auf die Type des Gastgases erklären [64]. Das Phänomen wird nur für spezifische Gastmoleküle beobachtet z.B. CH₄, CO₂, oder Ar [54]. Die Beobachtung von makroskopischen Rissen und Poren in der Hydratstruktur erschwert die Erstellung eines Modells für die Dissoziation, eine Erklärung für das Phänomen bleibt aus [21, 23].

Als Memoryeffekt wird das beobachtete Phänomen beschrieben, bei dem die Induktion von Gashydrat bei der Verwendung von Wasser, welches bereits einen Synthese- und Dissoziationszyklus durchlaufen hat, signifikant beschleunigt wird, Tabelle 1 [41, 65]. Vermutet wird, dass in dem bereits verwendeten Wasser nach der Dissoziation hydratähnliche Strukturen verbleiben, welche in nächsten Synthesesyklus eine Nukleation begünstigen [66]. Aus Experimenten mit TBAB-Hydraten wird sogar berichtet, dass die Nukleation im zweiten Zyklus an derselben Stelle passiert, an welcher vorhergehend die letzte Hydratstruktur dissoziiert ist [67]. Weiters wird davon berichtet, dass der Memoryeffekt neutralisiert werden kann, indem das Wasser über einen kritischen Wert erhitzt wird [65]. Trotz vieler Studien, die über reduzierte Induktionszeiten aufgrund von wiederverwendetem Wasser berichten ist der Memoryeffekt strittig. Andere verweisen darauf, dass der Memoryeffekt unter vielen Bedingungen nicht messbar ist und verweisen auf die stochastische Natur der Nukleation [68].

Ein weiterer Punkt ist der Zusammenhang zwischen der Hydratformation und der Dissoziation. Eine unterschiedliche Prozessführung der Hydratformation mit unterschiedlichen Synthesebedingungen beeinflusst die Hydrateigenschaften wie zum Beispiel die Hydrationszahl, das molare Wasser zu Gastgasverhältnis oder die Mikrostruktur des Gashydrats. Diese Eigenschaften beeinflussen äußerst wahrscheinlich auch die Dissoziationskinetik und Selbsterhaltung der Gashydrate. Dieser Zusammenhang wurde durch subsequente PTE Synthese- und Dissoziationsexperimente aus einem reinen CO₂ Synthesegas untersucht. Die Ergebnisse werden im nächsten Kapitel präsentiert [21, 23, 54].

2.4.4 PTE – vorläufige Studienergebnisse

Die Ergebnisse aus der CO₂ Versuchsreihe der subsequenten Synthese- und Dissoziationsexperimente deutet auf einen Zusammenhang zwischen Induktionszeit und Selbsterhaltungseffekt während der subsequenten Dissoziationsphase hin [54]. Der Hauptfaktor für die Beeinflussung der Dissoziationsdynamik soll die Mikrostruktur des Gashydrates durch Unterschiede in der initial induzierten Hydratschicht sein [54]. Hydrationszahl und Synthesedruck wurden als Faktor ausgeschlossen. Die These stützt sich auf die Versuchsreihe unterschiedlicher p, T-Syntheseparameter und Synthesedauern, ersichtlich in Tabelle 2 [54].

Tabelle 2: Syntheseparameter und Synthesedauer der Versuchsreihe aus [54]. p_0 entspricht dem Synthesedruck für die erste Stunde der Synthesephase. p_1 wird nach der ersten Stunde für den Rest der Synthesephase eingestellt. Die Synthesetemperatur T_1 am Substrat beträgt für alle Experimente $T_1 = 265 \text{ K}$ das entspricht $T_1 = -8,15 \text{ °C}$.

Typ	Synthesedauer / h	p_0 / bar	p_1 / bar
I ₁₀	6	10	10
I ₂₀	6	20	20
II ₁₀	20	10	10
II ₂₀	20	20	20
III ₁₀	6	5	20
III ₂₀	6	20	10

Die Analyse der Dissoziationsdynamik erfolgt über die Dissoziationsdruckkurve, Abbildung 19. Unter der Dissoziationsdruckkurve ist die Temperatur des Substrats nachzuverfolgen. Nach beendeter Synthesedauer wird der Reaktor auf 1 atm entspannt, die Temperatur bleibt konstant. Das Gashydrat befindet sich nicht mehr im thermodynamisch stabilen Druckbereich und beginnt zu dissoziieren, $t = 0$ min. Der Druckanstieg resultiert aus dem freigesetzten Gas des dissoziierenden Gashydrates. p_{dwell} korreliert mit der freigesetzten Gasmenge und entspricht dem freigesetzten Gasanteil während der Selbsterhaltungsphase. Nach 60 min wird die Substrattemperatur über $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ erhöht, das Gashydrat zerfällt gesamthaft. Der plötzliche Druckanstieg auf p_{diss} korreliert mit der Gasmenge, die bisher noch im Gashydrat gespeichert war. Das Verhältnis von p_{dwell} zu p_{diss} entspricht dem Grad der Selbsterhaltung. Ein niedriges Φ entspricht einer starken Selbsterhaltung und vice versa, Gleichung (3). Der Druckanstieg von p_{diss} auf p_{end} resultiert alleine aus der thermischen Expansion des Gases [54].

$$\Phi = \frac{p_{dwell}}{p_{diss}} \quad (9)$$

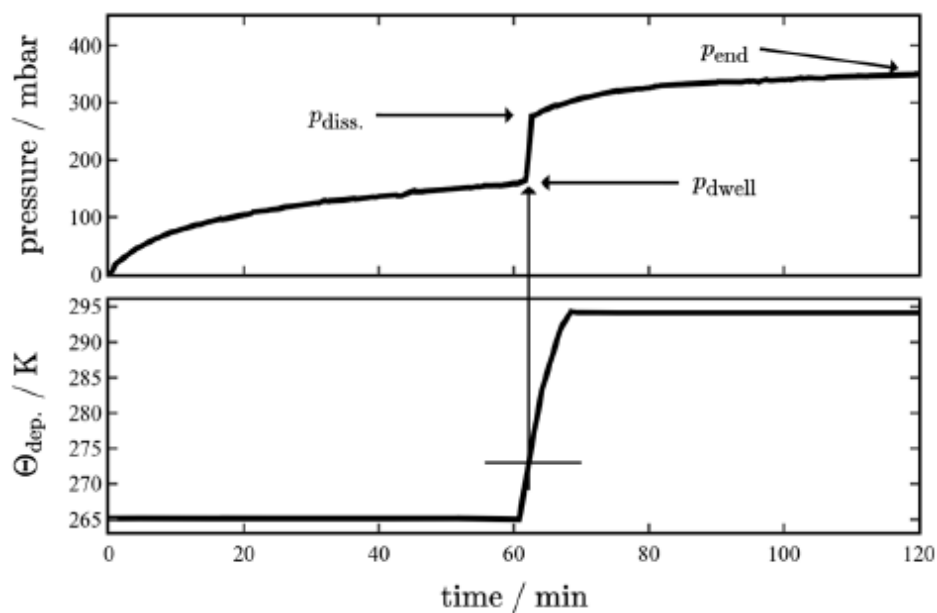


Abbildung 19: Dissoziationsdruckkurve aufgenommen während der subsequenten Dissoziationsphase direkt nach der Entspannung des Reaktors auf 1 atm nach Abschluss der Synthesephase. Das untere Diagramm zeigt die Substrattemperatur und die Heizrampe für die vollständige Dissoziation des Gashydrates nach 60 min [54].

Als Teilauszug der Ergebnisse aus der Versuchsreihe [54] soll auf Abbildung 20 der Zusammenhang zwischen Selbsterhaltungsgrad Φ und Induktionszeit nachvollziehbar gemacht werden. Die Synthesebedingungen sind in Tabelle 2 ersichtlich. Niedrige Induktionszeiten gehen mit hohen Φ Werten einher, während die längsten Induktionszeiten die niedrigsten Φ Werte aufweisen. Zur Erinnerung ein niedriges Φ bedeutet einen starken Selbsterhaltungseffekt und vice versa. Die Korrelation zwischen Φ und der Induktionszeit zeichnet sich für die Synthesedauer von 6 h deutlich ab. Der Effekt sich jedoch für eine Synthesedauer von 20 h nicht mehr vorhanden. Die Zeitrafferaufnahmen des Substrats für die Synthese und Dissoziation bei 10 bar und 20 bar sind in Abbildung 21 ersichtlich [54].

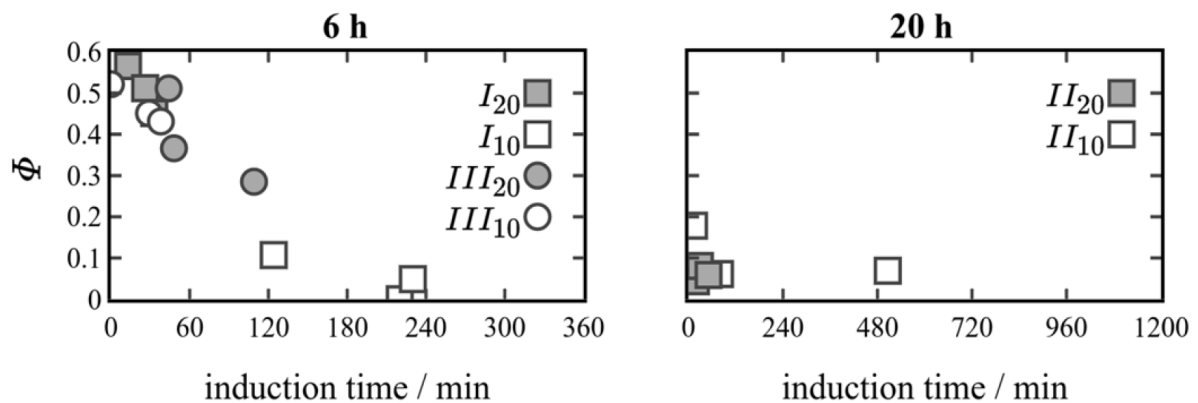


Abbildung 20: Auswirkung der Induktionszeit auf den Selbsterhaltungsgrad Φ . Die Synthesebedingungen für die Experimente in der Legende sind in Tabelle 2 ersichtlich [54].

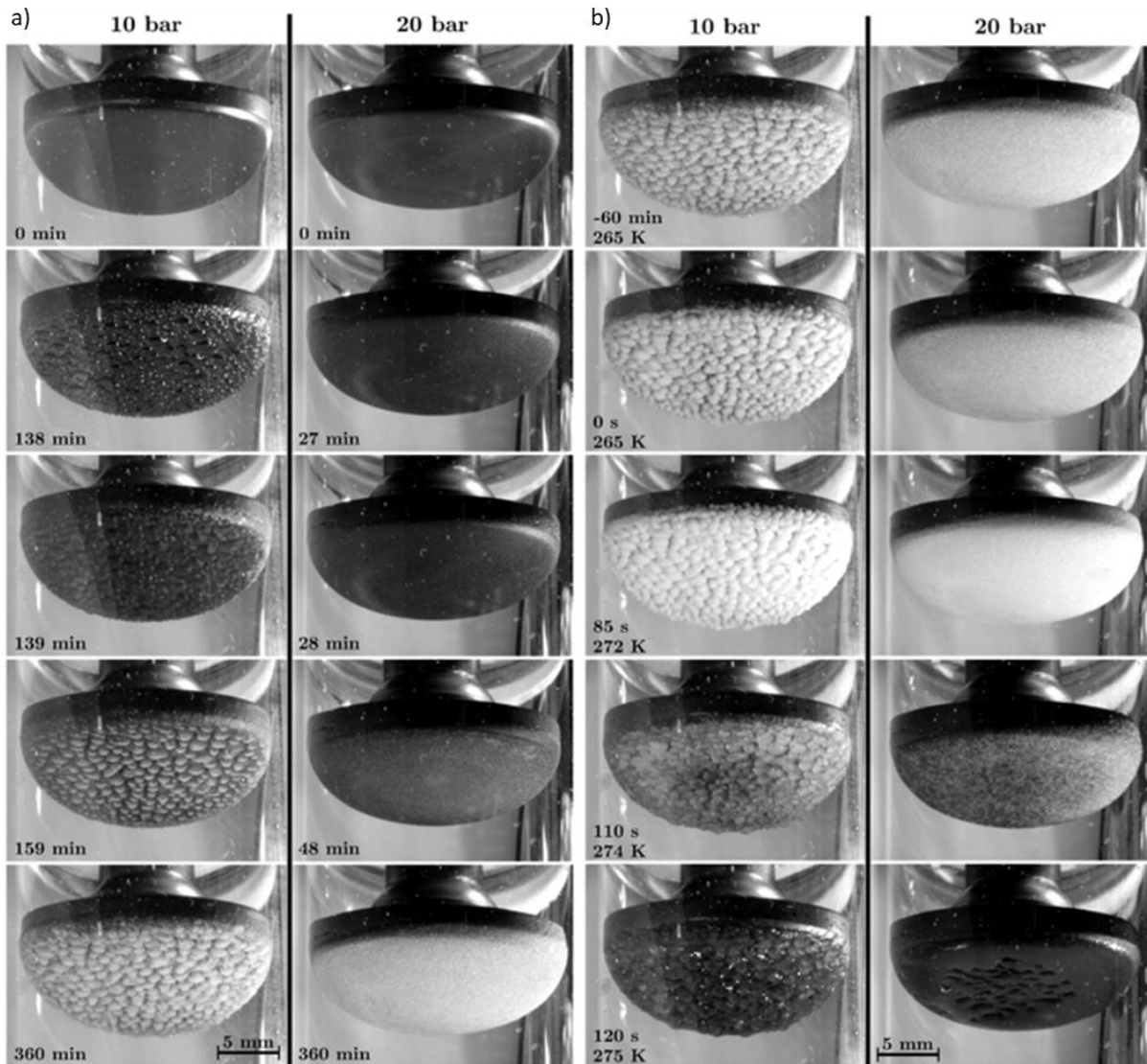


Abbildung 21: Zeitrafferserie aus Quelle [54]. Links, a), die Ergebnisse für die Synthese beziehungsweise der Hydratformation am Substratteller jeweils für einen Synthesedruck von 10 bar und 20 bar. Von Zeile 2 auf Zeile 3 passiert die Nukleation unter einer Minute, die initiale Hydratschicht hat sich gebildet. Die größeren Wassertropfen bilden sich aufgrund der längeren Induktionszeit im Vergleich zu der Synthese bei 20 bar. Die Zeitstempel referenzieren zu den 6h Synthesedauer. Rechts, b) die Ergebnisse für die subsequente Dissoziation des synthetisierten Gashydrates. Die Zeitstempel referenzieren auf den Startzeitpunkt der Heizrampe, siehe Abbildung 19. Nach 85 s erfolgt die vollständige Freisetzung des Gases aus der Gashydratstruktur. Nach 110 s beginnt die das noch verbliebene Gashydrat zu schmelzen [54].

3 Experimentelles Setup und PTE-Reaktor

Alle Messungen werden mit dem gleichen Reaktorsetup, ersichtlich in Abbildung 22, durchgeführt. Das Reaktorvolumen für die Hydratsynthese und -dissoziation ist durch einen Hohlzylinder aus Quarzglas begrenzt (7), (ilmasil PN mit 15 mm Wandstärke hergestellt von QSIL Deutschland), und ist oben und unten durch einen Aluminiumdeckel (3) und -boden (9) verschlossen. Auf dem Boden des Reaktors kann das Wasser für die Hydratsynthese aufgebracht werden (8). Im Aluminiumboden befinden sich zwei elektrische Heizelemente (10) und ein Widerstandsthermometer. Dadurch kann die Verdampfungstemperatur T_b geregelt werden. Das Reaktorvolumen kann über einen verschließbaren Eingang und Ausgang mit dem Gasgemisch gespült und unter Druck gesetzt werden. Über den Temperaturgradienten diffundiert das Wasser nach oben auf die Wachstumsplattform aus Graphit (4), (isostatisch gepresst, mittlere Korngröße $10\mu\text{m}$, Porosität 10%). Direkt über der Wachstumsplattform beziehungsweise dem Substrat ist der Widerstandsthermometer für die Messung der Temperatur T_t im Aluminiumdeckel (3) platziert. Oben am Aluminiumdeckel kann mit konstanter maximaler Leistung $P = 17,8\text{ W}$ Wärme über ein Peltierelement (2), (QC-31-1.4-8.5MS von Quick-Ohm), nach außen an die Umgebung T_0 geleitet werden. Der gesamte Reaktor befindet sich in einem Klimaschrank (1), (DM340 C ES von der Firma ACS). Mit dem Klimaschrank kann Luftfeuchte und Umgebungstemperatur T_0 für den Reaktor eingestellt werden. Die Bildung von Kondensat außerhalb am Reaktor kann dadurch verhindert werden. Der Reaktor wurde bereits in den vorläufigen Studien [23, 54] mit reinem CO_2 verwendet und wurde für diese Arbeit, unter Verwendung eines $\text{N}_2 + \text{CO}_2$ Gemisches, adaptiert. Eine Zusammenfassung aller verwendeten Arbeits- und Messmittel sowie der verwendeten Arbeitsstoffe findet sich in Tabelle 24, Tabelle 25 und Tabelle 26 im Anhang. Ein Foto des Reaktors und des gesamten Versuchsschemas findet sich ebenfalls im Anhang, Abbildung 54, Abbildung 55.

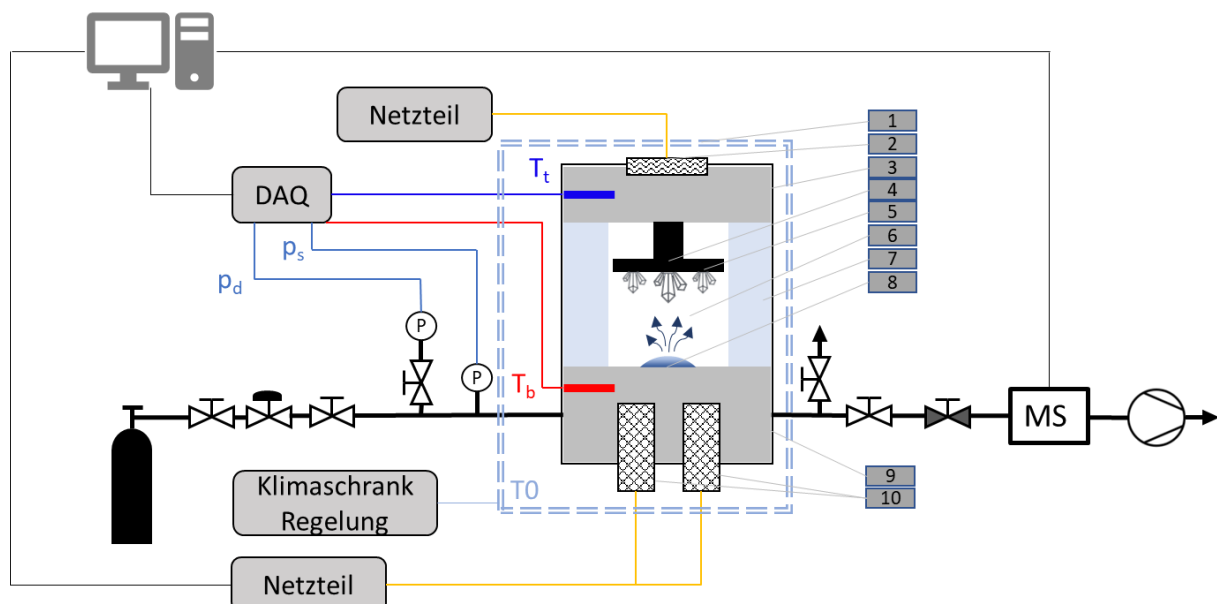


Abbildung 22: PTE Reaktor- und Versuchsschema.

Zur Einbringung des Wassers wird der Reaktordeckel (3) abgehoben und das Wasser (8) von oben auf die Alubase am Reaktorboden (9) pipettiert. Anschließend wird der Reaktor wieder verschlossen. Über die Gasflasche mit dem Synthesegemisch wird das Reaktorvolumen mit dem Synthesegasgemisch gespült. Am Ausgang des Reaktors befindet sich dafür ein Entlüftungsventil gegen Atmosphäre. Nach Verschließen des Entlüftungsventils wird über den Druckregler der gewünschte Synthesedruck eingestellt. Der gesamte Reaktor und die Kamera für die Beobachtung der Hydratformation auf dem Substrat befindet sich im Klimaschrank (1), durch welchen die Umgebungstemperatur T_0 für den Reaktor geregelt wird. Über die Klimaschrankregelung können automatische Programme mit Heiz- und Kühllampen eingestellt werden. Zusätzlich wird die Verdampfungstemperatur T_b an der Alubase (8) durch Heizpatronen (10) im Boden (9) des Reaktors geregelt. Die aktuelle Verdampfungstemperatur T_b wird über die Messdatenerfassung (DAQ) an den PC weitergeleitet. Durch einen closed-loop PID-Regler wird das Netzteil für die Heizpatronen (10) angesteuert und die Leistung im Falle einer T_b Solltemperaturabweichung angepasst. Der Temperaturgradient zwischen Alubase (8) und Substrat (4) stellt sich konsequenterweise entsprechend der Solltemperaturen T_0 und T_b ein. Zusätzlich besteht die Möglichkeit thermoelektrisch über das Peltierelement (2) Wärme direkt über dem Substrat (4) vom Reaktordeckel (3) an die Umgebungstemperatur T_0 abzuleiten. Die Leistung des Peltierelements wird manuell am Netzteil eingestellt. Die Abfuhr der Abwärme an die Umgebung T_0 erfolgt konvektiv über die Umluft im Klimaschrank und ist daher begrenzt. Neben der Verdampfungstemperatur T_b werden noch drei weitere Zustandsgrößen durch das DAQ erfasst. Das ist die Substrattemperatur T_t der Synthesedruck im Reaktor p_s und der Dissoziationsdruck p_d . Der Druckmessumformer für die Dissoziation p_d ist mit einem Absperrventil vor dem hohen Druckniveau während der Synthese geschützt, weil dieser nur einen Messbereich bis 350 mbar(g) aufweist. Auf der Ausgangsseite kann das Gasgemisch im Reaktor entweder über ein Entlüftungsventil gegen Atmosphäre entspannt werden oder Richtung Massenspektrometer (MS) weitergeleitet werden. Am Eingang des Massenspektrometers befindet sich ein feinmechanisches Nadelventil, grau hinterlegtes Ventil im Schema, durch welches der Massenstrom in die Vakuumkammer des Massenspektrometers reguliert werden kann. Hinter dem Massenspektrometer und vor dem Auslass Richtung Atmosphäre befindet sich die Vakuumpumpe.

4 Methoden

Nach der Beschreibung des Reaktors und dem experimentellen Gesamtsetup in Kapitel 3 wird in diesem Kapitel das Setup der Massenspektrometrie Messung und der Versuchsplan mit den unterschiedlichen Prozessführungen erläutert.

4.1 Massenspektrometrie

Zum Einsatz kommt ein Quadrupol-Massenspektrometer, Prisma QME-200 von Pfeiffer Vacuum, mit einem Faraday Detektor, siehe Messmitteltabelle Tabelle 24 im Anhang. Die relevanten Moleküle für die Messung sind H_2O , N_2 und CO_2 . Die Atommassen des Spektrums werden anhand der Molekülfragment Tabelle 23 im Anhang den Molekülen H_2O , CO_2 und N_2 zugeordnet. Diese Kapitel beschreibt das Setup des Massenspektrums für das verwendete $\text{N}_2 + \text{CO}_2$ Synthesegasgemisch und die Plausibilisierung der Messung durch die Referenzmessung am Flaschengas.

4.1.1 Kalibrierung und Setup der Massenspektrometer Messung am Synthesegasgemisch

Für die Synthese des Gashydrates wird der Reaktor mit einem Gasgemisch aus einer Gasflasche gespült und unter Druck gesetzt. Das 0,85 N_2 + 0,15 CO_2 Gasgemisch stammt vom Hersteller Air Liquide und seine Zusammensetzung ist mit einer Genauigkeit von $X_{\text{CO}_2} = 0,1501 \pm 0,003$ spezifiziert, siehe Tabelle 26 im Anhang. Das Flaschengas wird zugleich als Referenzgas für die Plausibilisierung der MS-Messung verwendet. Alle MS-Messungen dieser Arbeit werden mit den gleichen entsprechenden Atommassen für die relevanten Moleküle, ersichtlich in Abbildung 23, durchgeführt. Da einzelne Atommassen aufgrund der Fragmentierung nicht eindeutig einer Molekülart zugeordnet werden können ergibt sich eine Unschärfe. Beispielsweise kann es sich bei $m/z = 28$ um ein ionisiertes N_2^+ Molekül oder um ein ionisiertes CO^+ Fragment von einem CO_2 Molekül handeln. Das verbleibende O^+ Fragment wird dann auf $m/z = 16$ detektiert. Die Atommassen 16 bis 18 sind zum Großteil jedoch dem H_2O Molekül zuzuordnen. Isotope können zu weiterer Unschärfe in der Messung des Gasgemisches beitragen. Für die Plausibilisierung der MS-Messung wird das Flaschengas dreimal gemessen. Die Messung ist sehr gut reproduzierbar und liegt weniger als 1 Prozentpunkt neben der Angabe des Herstellers, Tabelle 3. Repräsentativ ist in Abbildung 23 das Spektrum aus Messpunkt 1 dargestellt.

Tabelle 3: Referenzmessung des Flaschengases und Plausibilisierung der MS-Messung.

	$X_{\text{N}_2} / -$	$X_{\text{CO}_2} / -$
Angabe Hersteller	0,8499 +/- 0,003	0,1501 +/- 0,003
Messpunkt 1	0,8561	0,1439
Messpunkt 2	0,8564	0,1436
Messpunkt 3	0,8567	0,1433
Mittelwert Messreihe	0,8564	0,1436
Std. Abweichung Messreihe	0,00025	0,00025

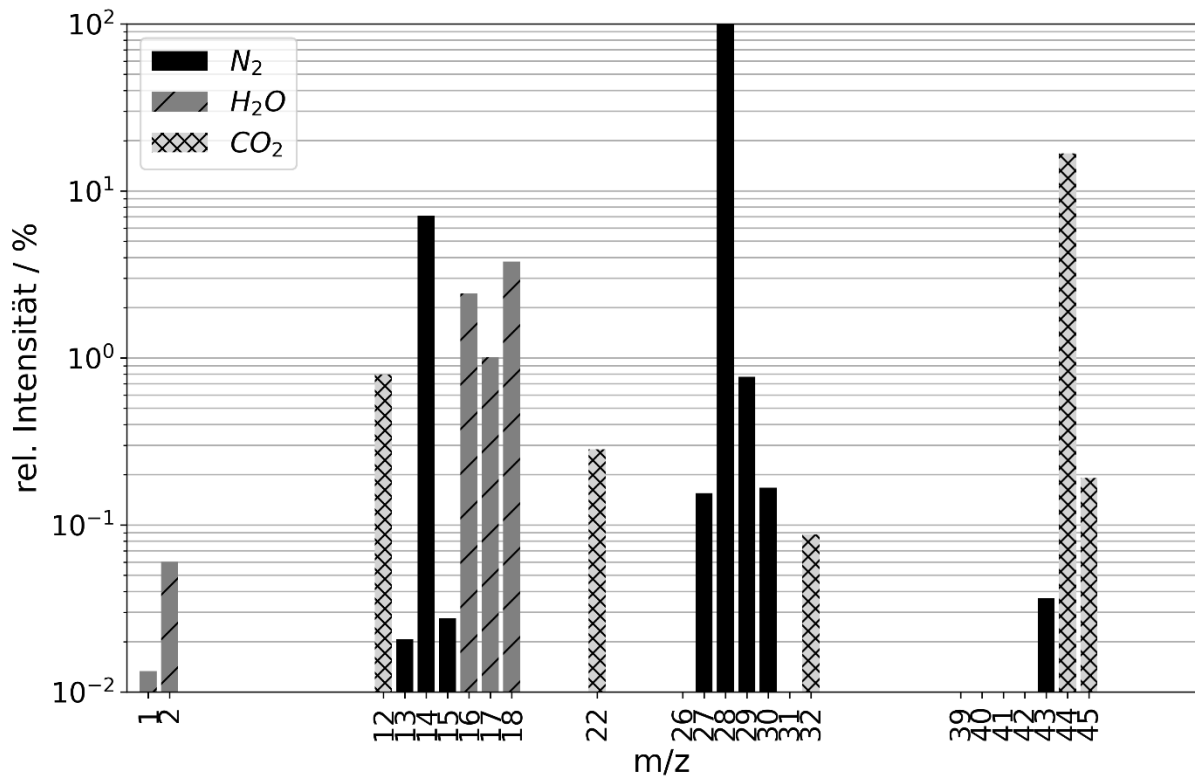


Abbildung 23: Massenspektrum der Referenzmessung des Flaschengases bekannter Zusammensetzung. Die gemessenen Stoffmengenanteile des Flaschengases sind $X_{N_2} = 0,8561$ und $X_{CO_2} = 0,1439$. Die Abweichung der MS-Messung von der Spezifikation des Herstellers liegt unter einem Prozentpunkt. Die Zusammensetzung des Flaschengases ist mit $X_{CO_2} = 0,1501 \pm 0,003$ spezifiziert. Der absolute Ionenstrom für $m/z = 28$ beträgt $IC = 3,26 \cdot 10^{-9}$ A.

Für die Referenzmessung des Flaschengases wird der Reaktor eine Minute mit dem Flaschengas gespült und anschließend auf 5 bar(a) eingestellt. Die Absperrorgane werden geschlossen der Reaktor ist mit Flaschengas gefüllt. Nun wird über das Auslassventil das Reaktorvolumen über den Massenspektrometer evakuiert und die Zusammensetzung des Gasgemisches gemessen. Die Atommassen 1,2 und 16 bis 18, sind vorwiegend dem H₂O Molekül zuzuordnen. Vor allem $m/z = 18$ ist mit knapp 4 % relativer Intensität doch in relevanter Größenordnung detektiert. Folglich ist sehr wahrscheinlich noch Rechtfeuchte im System vorhanden. Diese wird jedoch für die Berechnung des N₂ zu CO₂ Verhältnis nicht mitberücksichtigt und ist dadurch irrelevant. Es wird systematisch etwa 0,6 % weniger CO₂ gemessen als vom Hersteller spezifiziert. Die fehlenden 0,6 % sind sehr wahrscheinlich anteilmäßig in $m/z = 16$ und $m/z = 28$ zu verorten. Die O⁺ Fragmente von $m/z = 16$ können sowohl aus der H₂O aber auch aus der CO₂ Fragmentierung stammen. Außerdem können auch CO⁺ Fragmente auf $m/z = 28$ detektiert werden. $m/z = 28$ ist für die Berechnung dem N₂ Molekül zugeordnet. Für die Gasanalyse in dieser Arbeit ist eine Messabweichung von unter einem Prozentpunkt und die Präzision mit einer Standardabweichung von 0,025 % vollkommen ausreichend.

4.2 Versuchsplan & Beschreibung

Ein Versuchsdurchlauf besteht aus zwei oder drei Teilen: Synthese, Dissoziation und Massenspektrometrie am Ende des Versuchs. Auf Abbildung 24 sind die zwei unterschiedlichen Prozessführungen dargestellt.

Für die Synthese wird die Wasserprobe in das Reservoir pipettiert und anschließend der gewünschte Reaktordruck mit dem Gasmisch eingest. Nun wird der Reaktor auf die entsprechende Synthesetemperatur T_t gefahren und die Verdampfungstemperatur konstant auf $T_b = -5\text{ °C}$ gestellt. Ist die Solltemperatur T_t für die Synthese erreicht wird die Verdampfungstemperatur auf $T_b = 30\text{ °C}$ angehoben. Es stellt sich ein stabiler Temperaturgradient für die Synthesephase ein und die Temperaturen werden für den gesamten Synthesezeitraum konstant gehalten. Die Substratoberfläche wird mit der Kamera für die Bestimmung der Induktionszeit beobachtet und es werden Zeitrafferaufnahmen erstellt. Der erste Teil, die Synthesephase, gilt als abgeschlossen, wenn das gesamte Wasser auf der Alubase vollständig verdampft ist und am Substrat in Form von Gashydrat, Eis oder unterkühltem Wasser vorliegt.

Für den zweiten Teil, die Dissoziation, wird das Reaktorvolumen auf Atmosphäre entspannt. Das geschieht, indem das Entlüftungsventil gegen Atmosphäre für 5 s geöffnet wird. Die Temperaturen sind nach wie vor konstant auf den eingestellten Werten der Synthese. In der ersten Stunde wird der Druck im Reaktorvolumen bei konstanten Temperaturen überwacht. In der zweiten Stunde wird die Temperatur des Klimaschranks T_0 um 5 K/min erhöht und auf 295 K für den Rest der Versuchsdauer konstant gehalten. Die Verdampfungstemperatur wird konstant auf $T_b = 30\text{ °C}$ gehalten. Dadurch zerfällt über die zweite Stunde das gesamte Gashydrat auf der Wachstumsplattform. Die Druckverlaufskurve und Zeitrafferfotos werden für den gesamten zweiten Teil des Versuchsdurchlaufes aufgezeichnet.

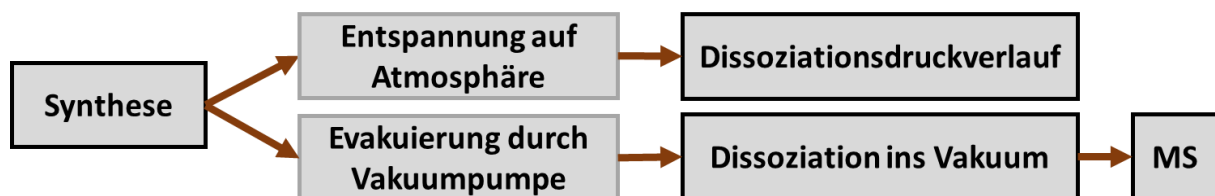


Abbildung 24: Die zwei Arten der Prozessführung. Erstens: Synthese mit anschließender Entspannung des Reaktors gegen Atmosphäre und subsequenter Dissoziation zur Untersuchung Dissoziationsdynamik anhand der Zeitrafferfotografie und des Dissoziationsdruckverlaufes. Zweites: Synthese mit anschließender Evakuierung des Reaktors durch die Vakuumpumpe und subsequenter Dissoziation des Gashydrates in den evakuierten Reaktor zur Bestimmung der Zusammensetzung des freigesetzten Gasmisches durch die Massenspektrometrie.

Wird der zweite Teil, die Dissoziation nach Entspannung des Reaktorvolumens aus Atmosphäre, durch die Massenspektrometrie ersetzt, so wird statt der Betätigung des Entlüftungsventils der Reaktor über den Massenspektrometer für 5 s mit der Vakuumpumpe vollständig evakuiert und das Auslassventil wieder geschlossen. Anschließend wird die Klimaschrantemperatur T_0 direkt auf 295 K gestellt und konstant gehalten damit das Gashydrat vollständig dissoziiert. Das im Gashydrat gespeicherte Gas wird nun durch die Dissoziation in das evakuierte Reaktorvolumen freigesetzt, ohne sich mit dem initialen Synthesegasmisch zu vermischen. Nach vollständiger Dissoziation wird das Auslassventil Richtung MS wieder geöffnet und das freigesetzte Gasmisch aus dem dissoziierten Gashydrat auf seine Zusammensetzung durch die MS-Messung untersucht.

5 Ergebnisse

Der Übersicht halber sind alle ausgewerteten Versuche in Tabelle 4 zusammengefasst und kategorisiert. Einerseits werden die Ergebnisse bezüglich der Synthese- und Dissoziationsdynamik anhand der Zeitrafferaufnahmen während der Hydratformation und dessen Zerfalls behandelt. Andererseits sind die Ergebnisse der Temperaturvariation, $-45\text{ °C} < T_i < -15\text{ °C}$, und einem Synthesedruck von $p_s = 40\text{ bar(a)}$ zur Bestimmung des optimalen Betriebspunktes, bei welchem die CO_2 Abscheiderate maximal ist, gegenübergestellt. Für einen Betriebspunkt BP wird jeweils versucht die Experimente bei denselben vergleichbaren p,T-Bedingungen durchzuführen. Die Betriebspunkte sind in unterschiedlichen Graustufen in Tabelle 4 hervorgehoben.

Das Ergebniskapitel behandelt die folgenden Punkte in chronologischer Reihenfolge:

- Zeitrafferfotografie der Synthese- und Dissoziationsdynamik
- Temperaturvariation zur Bestimmung des optimalen Betriebspunktes der CO_2 -Gasphasenabscheidung. Je Betriebspunkt wird untersucht:
 - Prozessdiagramme und Dissoziationsdruckverlauf
 - Dissoziation ins Vakuum und Massenspektrometrie – Zusammensetzung Gashydrat
 - Abscheiderate und Hydratspeicherkapazität
- Zusammenfassung der Ergebnisse und Quervergleich mit der Literatur

Tabelle 4: Zusammenfassung der durchgeführten Experimente. Bei den Dynamikexperimenten wird durch Zeitrafferaufnahmen und Prozessdiagramme die Hydratbildungs- und Dissoziationskinetik untersucht. Die drei Betriebspunkte BP1 bis BP3 kategorisieren jeweils die p,T-Bedingungen der Synthesetemperaturvariation zur Bestimmung der maximalen Abscheiderate. Nr. 21 ist ein mitberücksichtigter Vorversuch für die Gegenüberstellung der Massenspektrometrie Ergebnisse.

Nr.	Typ	$t_{\text{syn}} / \text{h}$	$p_s / \text{bar(a)}$	$T_0 / \text{°C}$	$T_i / \text{°C}$	$T_b / \text{°C}$	Kommentar
18	Dynamik, Zeitrafferaufnahme	6	41,8	- 35	- 22,8	30	Kamera
22*	Dynamik, Zeitrafferaufnahme	-	34,1	- 35	- 27,5	- 10	Kamera
23*	Dynamik, Zeitrafferaufnahme	-	31,9	- 35	- 28,1	- 10	Kamera
30	BP1, Prozessdiagramm	6	40,5	- 35	- 18	30	Peltier
31	BP1, MS-Messung	6,5	38,9	- 35	- 16,5	30	Peltier
32_2	BP1, Leckagerate	6	42,2	- 35	- 14,8	30	Peltier
33	BP2, MS-Messung	6,07	40	- 44	- 31,5	30	
34	BP2, Prozessdiagramm	7,75	42,7	- 44	- 30	30	
35	BP2, Leckagerate	7,75	41,3	- 44	- 31	30	
37	BP3, MS-Messung	7,33	37,5	- 57	- 41,8	30	Leckage
21	Vorversuch MS-Messung	15,25	35	- 35	- 27	10	Eis auf Alubase

*Nr.22 und *Nr.23 sind frühzeitig abgebrochene Versuche, die nur für die Bestimmung der Induktionszeit t_{ind} relevant sind. Die Druck- und Temperaturwerte entsprechend den Werten zum Zeitpunkt der Nukleation.

5.1 Zeitrafferfotografie der Synthese- und Dissoziationsdynamik

Für die Beobachtung der Hydratformation wird über die gesamte Dauer des Synthese- und Dissoziationsexperiments die Wachstumsplattform bzw. das Substrat im Minutenintervall fotografiert. Über den Abgleich der Fotoreihe mit dem Prozessdiagramm kann die Dynamik der Hydratformation und der Zerfall des Hydrats im Zusammenhang mit den p,T-Bedingungen analysiert werden.

5.1.1 Synthesephase - Zeitrafferfotografie aus Versuch Nr. 18

Das Prozessdiagramm ist der Übersicht halber auf zwei Diagramme aufgeteilt, Abbildung 25. Das obere Diagramm zeigt die Reaktortemperaturen. T_t , für „temperature_top“, ist die Synthesetemperatur am Substrat, wo die Hydratformation stattfindet. T_b , für „temperature_bottom“, ist die Temperatur der Alubase am Reaktorboden, auf welcher die 50 μL Wasser zum Versuchsbeginn pipettiert werden. Das untere Diagramm zeigt den absoluten Reaktordruck p_s über den gesamten Versuchszeitraum. Auf Abbildung 26 ist eine ausgewählte Zeitrafferfotoreihe der Hydratformation ersichtlich. Die entsprechenden Zeitpunkte der Aufnahmen sind auf dem Prozessdiagramm, Abbildung 26, durch die vertikalen Strichlinien markiert.

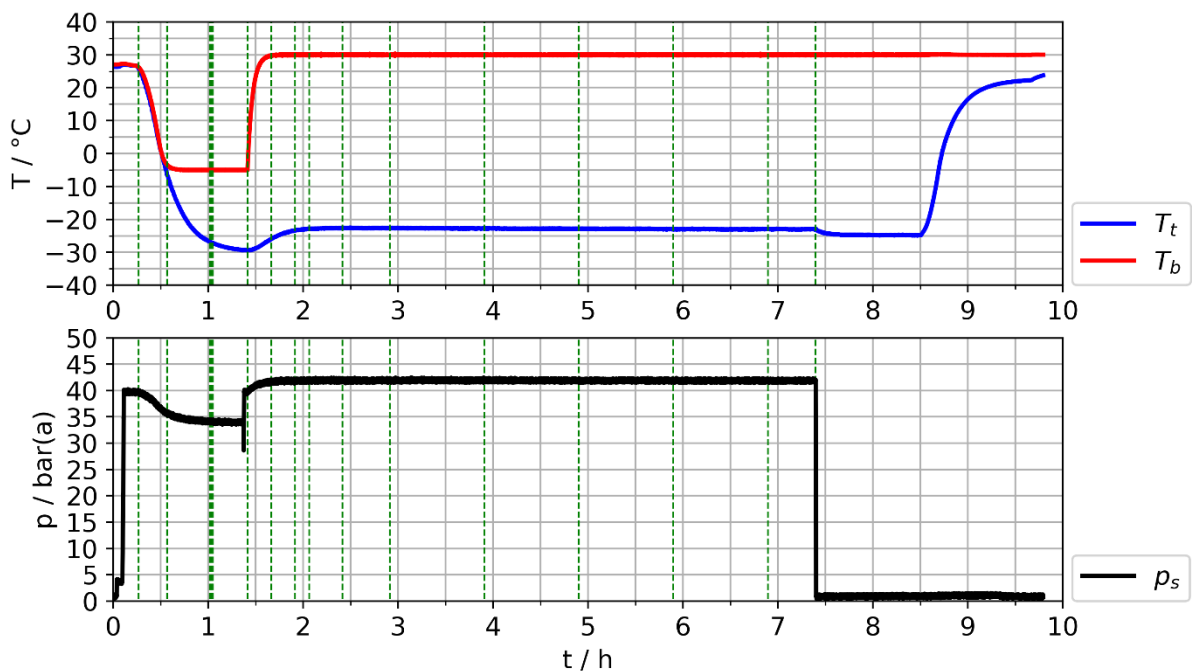


Abbildung 25: Versuch Nr. 18. Das Prozessdiagramm für das gesamte Synthese- und Dissoziationsexperiment ist abgebildet. Im oberen Diagramm ist die Synthesetemperatur T_t am Substrat und die Verdampfungstemperatur T_b der Alubase am Reaktorboden aufgetragen. Über den Syntheseseitraum beträgt die mittlere Synthesetemperatur am Substrat $T_t = -22,8$ $^{\circ}\text{C}$. Das untere Diagramm zeigt den Reaktordruckabsolutdruck über die Zeit. Die vertikalen Strichlinien markieren den Zeitpunkt ausgewählter Zeitrafferaufnahmen aus Abbildung 26.

Der Versuchsdurchlauf kann wie folgt beschrieben werden. Für die ersten 15 min wird der Klimaschrank konstant auf Raumtemperatur $T_0 = 25$ $^{\circ}\text{C}$ gehalten. Im Reaktor herrscht ein homogenes Temperaturfeld vor. Während diesem Zeitraum wird der Reaktor mit dem $0,85 \text{ N}_2 + 0,15 \text{ CO}_2$ Gasmisch gespült und anschließend auf den Synthesedruck $p_s = 40$ bar(a) gesetzt. Nach $t = 15$ min wird die Kühlrampe des Klimaschranks initiiert.

Zieltemperatur des Klimaschranks für die Synthese ist $T_0 = -35\text{ °C}$. Der Druck sinkt durch die Abkühlung des Gasgemisches. Bis zur Markierung $t = 34\text{ min}$ bleibt das Temperaturfeld im Reaktor homogen. Ab diesem Zeitpunkt steigt die Temperaturdifferenz zwischen Alubase und Substrat an, weil die Temperatur am Reaktorboden konstant auf $T_b = -5\text{ °C}$ gehalten wird. Durch den sich einstellenden Temperaturgradienten zwischen Alubase und Substrat beginnt das flüssige Wasser auf der Alubase sukzessive zu verdampfen und diffundiert entlang des Gradienten Richtung Substrat. Zum Zeitpunkt $t = 61\text{ min}$ zeigt sich dieses Phänomen erstmals durch Resublimation an der Wachstumsplattform, Kondensation oder eine flüssige Phase ist nicht zu erkennen. Die Induktionszeit t_{ind} zwischen Beginn der Temperaturspreizung und erkennbarer Resublimation am Substrat ist $t_{\text{ind}} = 27\text{ min}$. Zu diesem Zeitpunkt liegt die Temperatur am Substrat bei $T_t = -26,77\text{ °C}$. Nach $t = 85\text{ min}$ hat sich eine stabile Temperatur am Substrat $T_t = -30\text{ °C}$ eingestellt. Der Reaktordruck ist aufgrund der Kühlrampe auf knapp unter 35 bar(a) gefallen. Die konstanten Parameter für die Synthese werden eingestellt. Der Reaktordruck wird auf $p_s = 40\text{ bar(a)}$ angehoben bzw. korrigiert, die Verdampfungstemperatur auf der Alubase wird auf $T_b = 30\text{ °C}$ eingestellt. Nach $t = 100\text{ min}$ liegt die Verdampfungstemperatur konstant bei $T_b = 30\text{ °C}$. Es stellt sich eine Temperaturdifferenz von 53 °C zwischen Alubase und Substrat ein. Durch den erhöhten Massentransport findet auch am Glaszylinder auf Höhe des Substrates Resublimation statt. Zum Zeitpunkt $t = 124\text{ min}$ hat sich ein stabiles Temperaturfeld im Reaktor eingestellt. Durch die Anhebung der Verdampfungstemperatur auf $T_b = 30\text{ °C}$ hat sich ein Synthesedruck von $p_s = 41,8\text{ bar(a)}$ eingestellt. Unter diesen konstanten Synthesebedingungen findet nun bis zum Zeitpunkt $t = 445\text{ min}$ die Hydratformation statt, bis das flüssige Wasser auf der Alubase vollständig verdampft ist. Über den Zeitraum der Synthese zwischen $t = 124\text{ min}$ und $t = 445\text{ min}$ ist zu beobachten, dass die Synthesetemperatur T_t am Anfang um $0,4\text{ °C}$ höher ist als zum Schluss. Die höhere Temperatur zu Beginn der Synthese kann möglicherweise durch die Bildungsenthalpie der Hydratformation erklärt werden. Zum Zeitpunkt $t = 414\text{ min}$ sind die $50\text{ }\mu\text{L}$ auf der Alubase vollständig verdampft. Nach $t = 445$ wird der Syntheseschritt beendet und die Dissoziation wird eingeleitet. Der Reaktor wird auf Atmosphäre entspannt, T_0 und T_b werden konstant auf Temperatur gehalten. Die Dissoziation wird in Kapitel 5.1.2 im Detail diskutiert.

Die Induktionszeit t_{ind} wird in dieser Arbeit wie folgt definiert. Als Startzeitpunkt für die Messung der Induktionszeit gilt der Moment, ab welchem die Temperaturspreizung zwischen T_t und T_b beginnt. Das ist der Moment, ab welchem das Temperaturfeld im Reaktor nicht mehr homogen ist und die treibende Temperaturdifferenz für den Massentransport zwischen Alubase und Substrat immer größer wird. Dieser Startzeitpunkt liegt für Versuch Nr. 18 bei $t = 34\text{ min}$. Zum Zeitpunkt $t = 61\text{ min}$ ist auf Abbildung 26 eine Änderung der Reflexion am Substrat zu erkennen. Außerdem bilden sich Regionen auf dem initial resublimierten Film, welche durch diffuse Grenzlinien zu erkennen sind. Die diffusen Grenzlinien ändern sich sprunghaft zu scharfen Grenzlinien klarer Kontur im Zeitraum $61\text{ min} \leq t \leq 63\text{ min}$. Einzelne Regionen verschwinden und neue kommen hinzu. Der initiale Hydratfilm zeigt sich durch die zunehmende Änderung der Reflexion am Substrat, hin zu einem matten Weiß durch die Brechung des Lichts an der Kristallstruktur. Der Induktionszeitpunkt ist bei $t = 61\text{ min}$. Die Induktionszeit beträgt $t_{\text{ind}} = 27\text{ min}$.

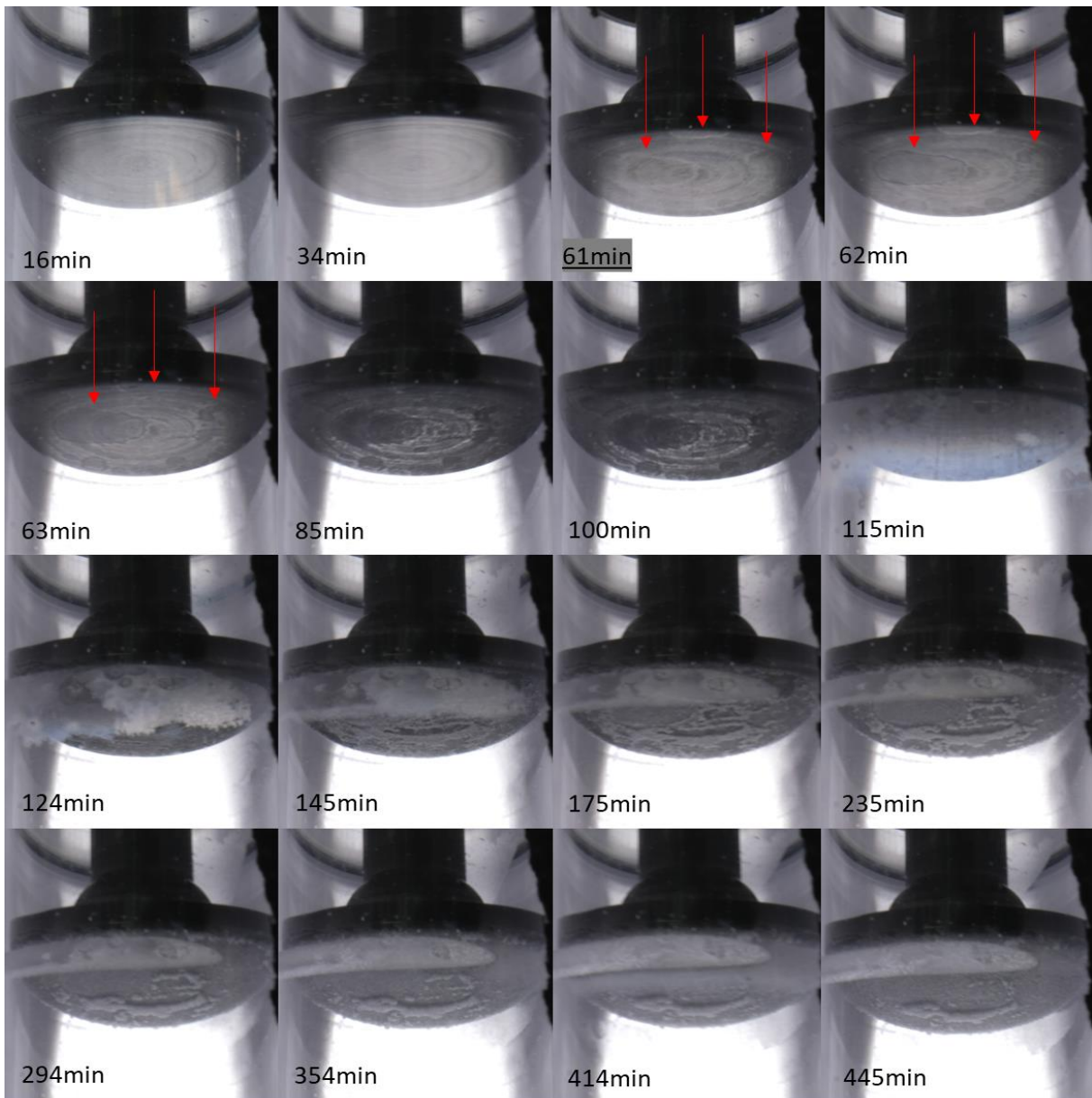


Abbildung 26: Nahaufnahme des Substrates zur Beobachtung der Hydratformation. Zeitrasterfotoreihe der Synthese und Hydratformation aus Versuch Nr. 18. Die Synthesebedingungen zu den entsprechenden Zeitpunkten können in Abbildung 25 anhand der vertikalen Strichlinien zugeordnet werden. Zeile 1 und Zeile 2 sind ausgewählte Aufnahmen während dynamischer Temperatur- und Druckbedingungen. Der Reaktor wird in diesem Zeitraum auf die konstanten Syntheseparameter gefahren. Zeile 3 und Zeile 4 zeigen die Hydratformation unter konstantem Druck- und Temperaturniveau. Synthesedruck $p_s = 41,8$ bar(a) und Synthesetemperatur am Substrat $T_i = -22,8^\circ\text{C}$. Der Induktionszeitpunkt $t = 61$ min ist unterstrichen hervorgehoben. Der Durchmesser des Substrattellers beträgt 18 mm.

Ab dem Zeitpunkt $t = 85$ min wird der Reaktor auf die Verdampfungstemperatur $T_b = 30^\circ\text{C}$ an der Alubase gefahren. Zu diesem Zeitpunkt stellt sich eine stabile Synthesetemperatur am Substrat für die ab diesem Zeitpunkt konstante Klimaschranktemperatur $T_0 = -35^\circ\text{C}$ ein. Durch die Anhebung der Verdampfungstemperatur steigt die Verdampfungsrate und damit einhergehend der Massentransport des Wasserdampfes an das Substrat. Das zeigt sich durch die Resublimation am Glaszylinder auf Höhe des Substrates, vergleiche mit Abbildung 25 zum Zeitpunkt $t = 115$ min. Nach 2 Stunden Versuchslaufzeit befindet sich der Reaktor im

steady state Zustand für die Hydratsynthese bei konstanten Bedingungen. Der Synthesedruck beträgt $p_s = 41,8 \text{ bar(a)}$, die Verdampfungstemperatur $T_b = 30^\circ\text{C}$, die Synthesetemperatur am Substrat $T_t = -22,8^\circ\text{C}$ und die Temperaturdifferenz zwischen Alubase und Substrat beträgt $52,8^\circ\text{C}$. Diese Phase kann auf Zeile 3 und Zeile 4, Abbildung 26, nachvollzogen werden. Zu Beginn stehen ungleichmäßig verteilte Hydratstrukturen aus dem initialen Hydratfilm hervor. Über die Zeit kann der Großteil dieser Strukturen von der gleichförmig wachsenden Hydratschicht über den gesamten Substratdurchmesser nicht mehr unterschieden werden. Die Synthesezeit ist definiert als der Zeitraum zwischen Startzeitpunkt Heizrampe Verdampfungstemperatur auf $T_b = 30^\circ\text{C}$, $t = 85 \text{ min}$, und Entspannung des Reaktors auf Atmosphäre, $t = 445 \text{ min}$. Die Synthesezeit beträgt $t_{\text{syn}} = 360 \text{ min}$ beziehungsweise $t_{\text{syn}} = 6 \text{ h}$.

5.1.2 Dissoziationsphase und Zeitrafferfotografie aus Versuch Nr. 18

In diesem Kapitel wird die Dissoziation des vorhergehend diskutierten synthetisierten Gashydrates aus Versuch Nr. 18 im Detail betrachtet. Dementsprechend handelt es sich bei Abbildung 27 um einen Auszug von Abbildung 25 ab dem Zeitpunkt der Entspannung des Reaktorvolumens auf Atmosphäre zum Zeitpunkt $t = 445 \text{ min}$. Für die Messung des Druckanstieges p_d , während der Dissoziation des Gashydrates, wird ein separater Druckmessumformer mit entsprechendem Messbereich zwischen 0 mbar(g) und 350 mbar(g) verwendet. Folglich ist auf dem unteren Diagramm, Abbildung 27, der Relativdruckverlauf nach Entspannung des Reaktors auf Atmosphäre über der Zeit aufgetragen. Zur einfacheren Interpretation des Prozessdiagramms und dem Quervergleich mit der Zeitrafferfotoreihe, Abbildung 28, wird der Startzeitpunkt der Dissoziation direkt nach der Entspannung des Reaktors bei $p_d = 0 \text{ mbar(g)}$ auf $t = 0 \text{ min}$ gesetzt. Die vertikalen Strichlinien markieren die Aufnahmezeitpunkte der Zeitrafferfotoreihe aus Abbildung 28.

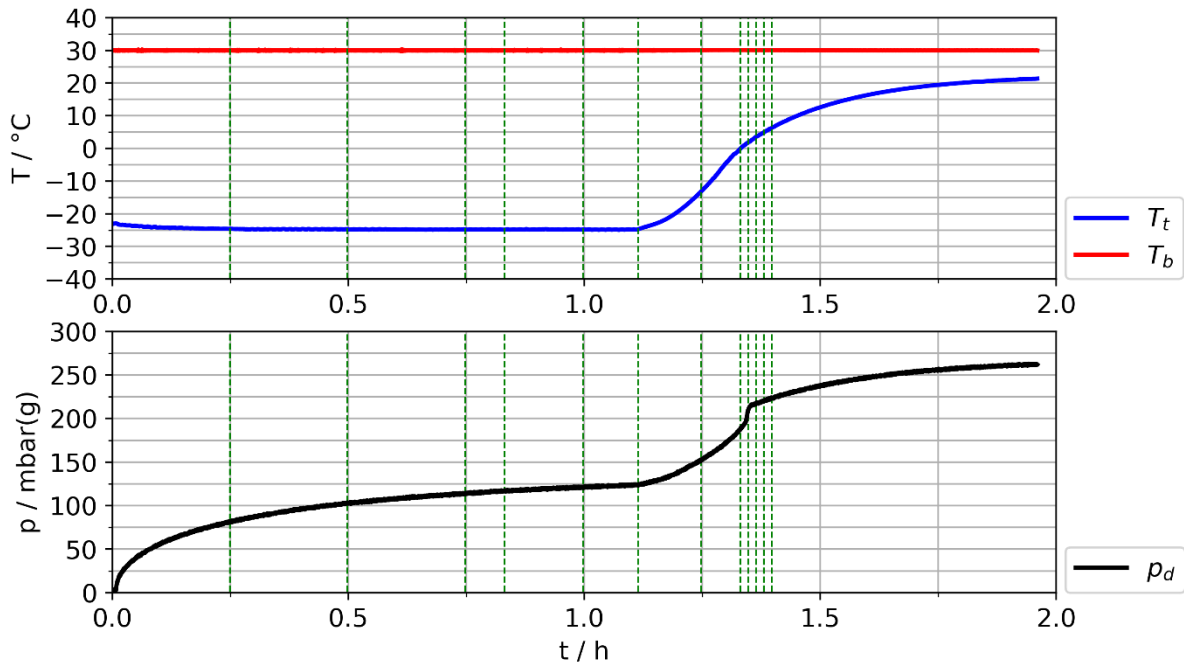


Abbildung 27: Das Prozessdiagramm für die Dissoziationsphase aus Versuch Nr. 18. Auszug aus dem Prozessdiagramm, Abbildung 25. Im oberen Diagramm ist die Dissoziationstemperatur T_t am Substrat und die Verdampfungstemperatur T_b der Alubase am Reaktorboden aufgetragen. Das untere Diagramm zeigt den Reaktorrelativdruck über die Zeit. Der Druckanstieg resultiert aus der Dissoziation des Gashydrates am Substrat. In der ersten Stunde zerfällt das Gashydrat während der Reaktor konstant auf Synthesetemperatur gehalten wird. In der zweiten Stunde wird die Temperatur am Substrat bis zur vollständigen Dissoziation des Hydrats angehoben. Die vertikalen Strichlinien markieren den Zeitpunkt ausgewählter Zeitrafferaufnahmen aus Abbildung 28.

Zum Zeitpunkt $t = 0$ min direkt nach der Entspannung des Reaktors auf Atmosphäre beginnt das Gashydrat sofort zu zerfallen. Die Dissoziation der Hydratstrukturen äußert sich durch einen direkten Druckanstieg im Reaktor durch das freigesetzte Gas aus dem zerfallenden Gashydrat. Zeitgleich sinkt die Temperatur T_t am Substrat unter die zuvor stabile Synthesetemperatur von $T_t = -22,8$ °C auf $T_t = -24,9$ °C. Abgesehen von der Entspannung des Reaktors auf Atmosphäre zum Zeitpunkt $t = 0$ min werden alle Synthesebedingungen konstant gehalten. Die niedrigere Substrattemperatur T_t kann also durch die Entspannung des Reaktors, der Dissoziationsenthalpie oder einer Kombination daraus erklärt werden. Die Klimaschranktemperatur T_0 und die Verdampfungstemperatur T_b werden konstant gehalten. Neben den Druck- und Temperaturmesswerten ist auch auf den Zeitrafferaufnahmen, Abbildung 28, zwischen $t = 15$ min und $t = 60$ min, der Zerfall der Hydratstrukturen zu beobachten. Nach $t = 60$ min beträgt der Reaktordruck $p_d = 121,8$ mbar(g), nach $t = 68$ min $p_d = 123,9$ mbar(g). Nach $t = 68$ min Versuchslaufzeit startet der zweite Teil der Dissoziationsphase. Nach dem Hydratzerfall bei konstanter Temperatur, der Selbsterhaltungsphase, wird nun die Klimaschranktemperatur T_0 um 5 °C / min bis auf $T_0 = 20$ °C erhöht. Die Substrattemperatur steigt konsequenterweise und das Gashydrat dissoziiert vollständig zum Zeitpunkt des T_t Nulldurchganges. Am T_t Nulldurchgang ist ein sprunghafter Anstieg des Reaktordruck um etwa 15 mbar(g) zu beobachten. Der sprunghafte Druckanstieg ist eine Folge des plötzlichen und vollständigen Zerfalls des bisher noch verbliebenen Gashydrats bei $t = 82$ min. Es findet ein Fest-Flüssig Phasenübergang statt, weil die Substrattemperatur über 0 °C steigt. Nach $t = 83$ min ist kein Gashydrat mehr am Substrat zu beobachten die Hydratstrukturen sind vollständig

dissoziiert. Lediglich das Wasser verbleibt am Substrat, siehe Abbildung 28. Der weitere Druckanstieg geht mit der Angleichung der Reaktortemperatur an die $T_0 = 20^\circ\text{C}$ und der entsprechenden Ausdehnung des Gases einher.

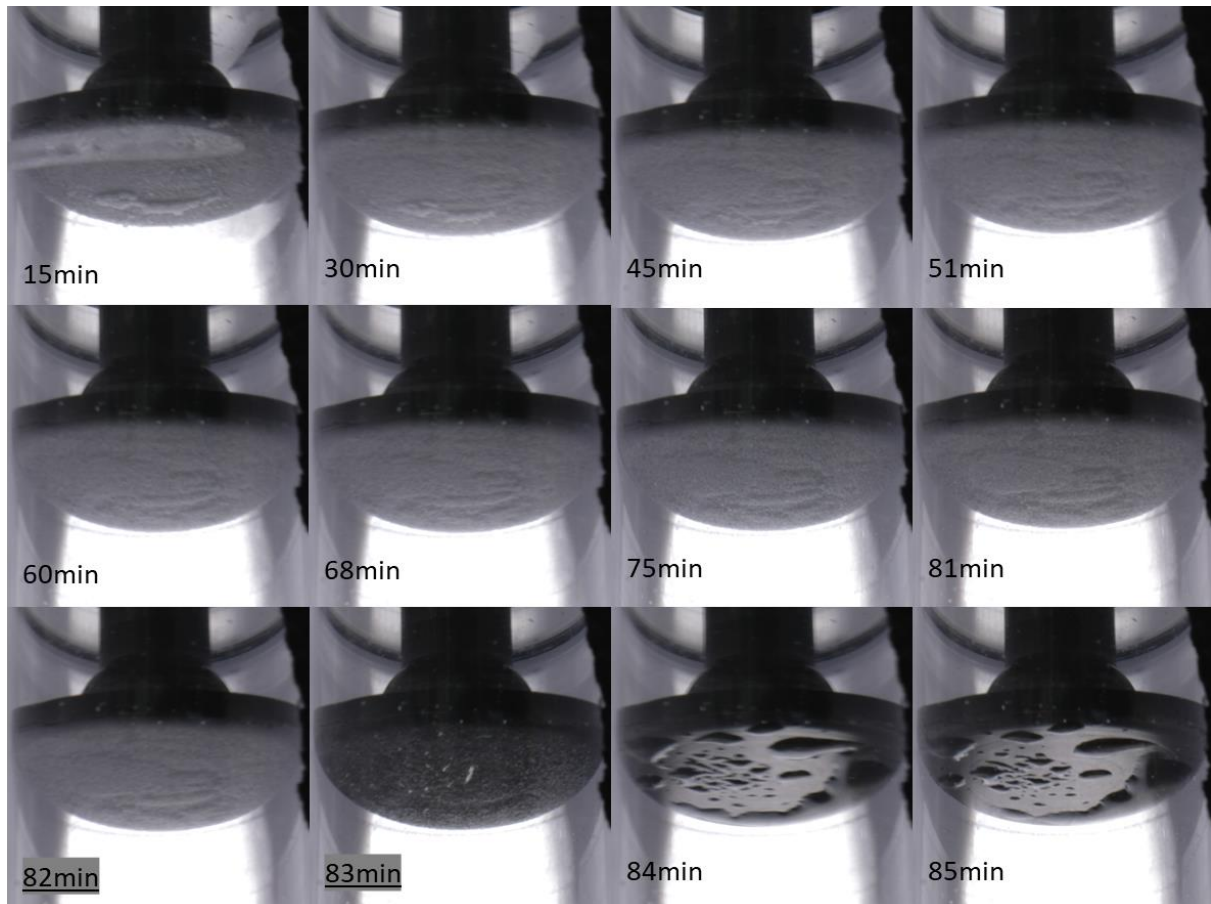


Abbildung 28: Zeitrafferfotoreihe Dissoziationsphase aus Versuch Nr. 18. Druck- und Temperaturbedingungen zum jeweiligen Aufnahmezeitpunkt sind durch die vertikalen Stichlinien in Abbildung 27 gekennzeichnet. Die Dissoziationsphase besteht aus zwei Schritten. 1) Dissoziation bei konstanter Reaktortemperatur, die Selbsterhaltungsphase, bis $t = 68$ min. 2) Sukzessive Erhöhung der Substrattemperatur bis zur vollständigen Dissoziation des Gashydrats, ab $t = 68$ min. Zum Zeitpunkt $t = 82$ min steigt die Substrattemperatur über $T_t = 0^\circ\text{C}$. Das Gashydrat zerfällt zwischen $t = 82$ min und $t = 83$ min vollständig aufgrund des T_t Nulldurchgangs. Der Durchmesser des Substrattellers beträgt 18 mm.

Bei genauer Betrachtung der Aufnahmen aus Abbildung 28 in zeitlicher Reihenfolge fällt auf, dass zuerst das Hydrat am Glaszylinder sublimiert. Zwischen $t = 15$ min und $t = 45$ min dissoziieren vor allem die exponierten Hydratstrukturen, welche aus der gleichmäßigen Hydratschicht herausragen. Ab $t = 45$ min bis zum Ende der ersten Dissoziationsphase bei $t = 68$ min wird die Hydratschicht zusehends inhomogener. Ab $t = 68$ min wird die Substrattemperatur T_t sukzessive bis zur vollständigen Dissoziation des Gashydrats angehoben. Bei genauerer Betrachtung der Aufnahme $t = 81$ min fällt auf, dass die Hydratstrukturen sehr ähnlich zu den Hydratstrukturen über den Syntheszeitraum aus Abbildung 26 sind. Die letzten fünf Aufnahmen zeigen minutenaufgelöst den kompletten Zerfall des Gashydrats, während die Substrattemperatur die $T_t = 0^\circ\text{C}$ übersteigt. Übrig bleibt nur das Wasser in flüssiger Form nach dem vollständigen Phasenübergang.

5.2 Temperaturvariation zur Bestimmung des optimalen Betriebspunkts der CO₂-Gasphasenabscheidung

Das Ziel der Arbeit ist es, den optimalen Betriebspunkt der CO₂ Gasphasenabscheidung zu finden, bei welchem die CO₂ Abscheiderate maximal ist. Dem experimentellen Setup sind bezüglich der Betriebsparameter Druck und Temperatur Grenzen gesetzt. Ab einer Klimaschranktemperatur $T_0 < -50$ °C tritt zu viel Leckage für einen stabilen Versuch auf. Ab $T_0 < -35$ °C schaltet die Kamera für die hochauflösende Zeitrafferfotografie ab. In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der Synthese-Temperaturvariation bei einem Synthesedruck um $p_s = 40$ bar(a) diskutiert. Für jeden der drei Betriebspunkte:

Tabelle 5: Übersicht der durchzuführenden Betriebspunkte und Synthesebedingungen zur Untersuchung der CO₂ Gasphasenabscheidung.

Betriebspunkt	Synthesedruck / bar(a)	Synthesetemperatur / °C
Betriebspunkt 1	40 bar(a)	-15
Betriebspunkt 2	40 bar(a)	-30
Betriebspunkt 3	40 bar(a)	-40

sollen jeweils drei Experimente durchgeführt werden. Erstens, das Synthese- und Dissoziationsexperiment zur Untersuchung des Druck- und Temperaturverlaufs, ausführlich erklärt in Kapitel 5.1. Speicherkapazität und Syntheserate werden dadurch bestimmt.

Für das zweite Experiment je Betriebspunkt wird, genauso wie bei Erstens, Gashydrat synthetisiert. Anstatt der Dissoziationsphase unter Umgebungsdruck wird der Reaktor vor Beginn der Dissoziation unter Vakuum gesetzt. Dadurch kann das freigesetzte Gasgemisch aus dem dissoziierten Gashydrat mit dem Massenspektrometer auf seine Zusammensetzung untersucht werden. N₂ und CO₂ Stoffmengenanteile im Gashydrat werden dadurch bestimmt.

Drittens wird das Synthese- und Dissoziationsexperiment in einem trockenen Durchlauf wiederholt. Sprich, das gleiche Experiment wie Erstens wird ohne die 50 µL Wasser im Reaktor umgesetzt. Durch den trockenen Durchlauf wird die Reaktorleckage bestimmt. Die Ergebnisse zur Bestimmung der Leckagerate sind zusammengefasst im Anhang dokumentiert.

5.2.1 CO₂ Gasphasenabscheidung für Betriebspunkt 1

Für den Betriebspunkt 1 können alle drei Experimente erfolgreich umgesetzt werden. Das Kapitel behandelt folgende Punkte:

1. Prozessdiagramm des Synthese- und Dissoziationsexperiments
2. Dissoziation ins Vakuum und Massenspektrometrie des freigesetzten Gasgemisches
3. Wasser zu Gastgasverhältnis, abgeschiedene Gasmenge und Abscheiderate

5.2.1.1 Prozessdiagramm des Synthese- und Dissoziationsexperiments – BP1

Auf Abbildung 29 ist der Druck- und Temperaturverlauf aus Versuch Nr. 30 aufgetragen. Bei Vergleich mit Versuch Nr. 18 auf Abbildung 25 fällt auf, dass der Temperaturverlauf T_t wesentlich unregelmäßiger ist. Das ist auf zwei Gründe zurückzuführen. Der Temperaturanstieg auf fast -10 °C bei $t = 2,5\text{ h}$ ist auf einen Ausfall der Druckluftversorgung zurückzuführen. Der Klimaschrank ist dadurch kurzzeitig ausgefallen und die Temperatur gestiegen. Die anderen Abweichungen resultieren aus der Ansteuerung beziehungsweise der Versorgungsleistung des Peltierelements. Kurz nach 30 min Versuchslaufzeit, knapp nach Beginn der Temperaturspreizung fällt die Temperatur T_t sehr schnell auf -10 °C ab. Anschließend wird der Gradient wieder flacher. Zu diesem Zeitpunkt wird das Peltierelement eingeschaltet und erst zwischen $9\text{ h} < t < 9,5\text{ h}$, nach Abschluss der Dissoziationsphase, wieder ausgeschaltet. Durch die marginale Anpassung der Peltierleistung kurz vor $t = 5\text{ h}$, unterschwingt die Substrattemperatur das stabile Syntheseniveau. Generell ist an dieser Stelle zu erwähnen, dass die Abführung der Abwärme von dem Peltierelement nur über Konvektion nicht ausreichend ist. Wird die Abwärme vom Peltierelement nicht ausreichend abgeführt stellt sich eine höhere Substrattemperatur ein als bei einer Betriebsführung gänzlich ohne die Anwendung des Peltierelements, die Kühlleistung bei Start des Peltiers kann nur kurzzeitig aufrechterhalten werden. Für die Vergleichbarkeit werden alle Experimente des BP1 mit Peltier durchgeführt. Für BP2 und BP3 wird darauf verzichtet. Die Verdampfungstemperatur T_b bleibt konstant auf 30 °C und der Synthesedruck p_s ist abgesehen von dem kurzen Druckanstieg während des Ausfalls des Klimaschranks unauffällig. Die Synthesezeit t_{syn} beträgt 6 h.

Das Experimente kann trotz des kurzzeitigen Anstieges der Substrattemperatur auf knapp $T_t = -10\text{ °C}$ gewertet werden, weil die stabile Gashydratphase nicht verlassen wird. Außerdem ist aus den anderen Dissoziationsexperimenten dieser Arbeit bekannt, dass das Gashydrat beim Verlassen der stabilen Gashydratphase nicht instantan gänzlich zerfällt. Deshalb kann davon ausgegangen werden, dass die initiale Gashydratschicht zum Zeitpunkt des Temperaturanstieges bestehen bleibt, was sich durch Kameraaufnahmen auch bestätigt.

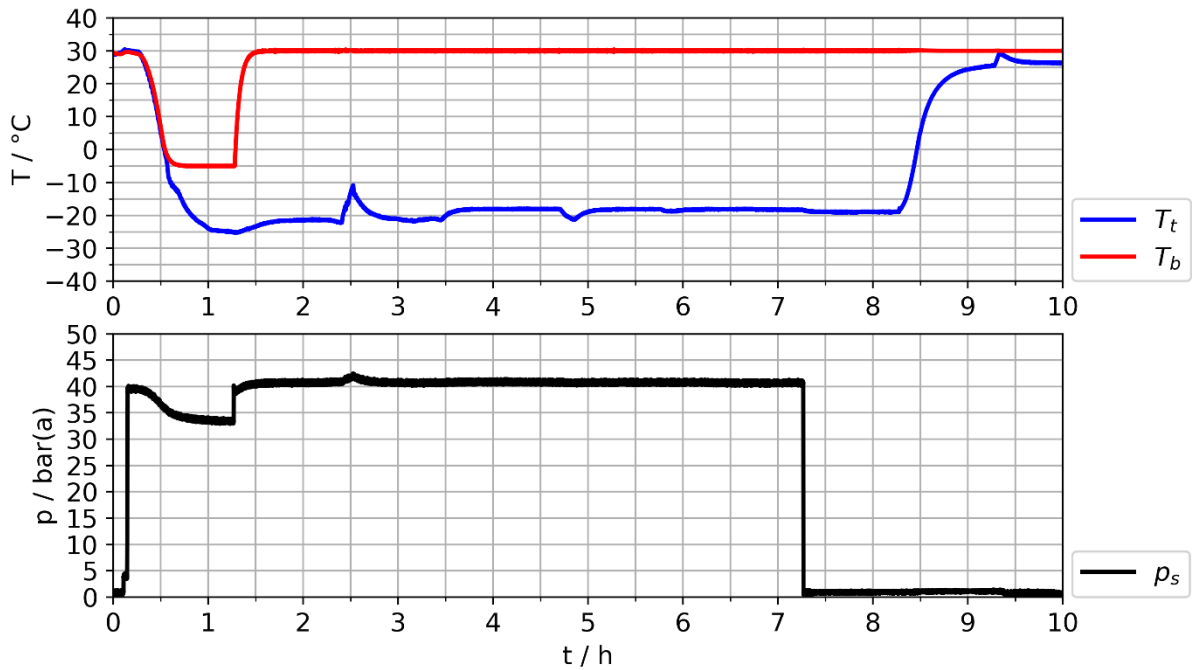


Abbildung 29: Betriebspunkt 1. Prozessdiagramm aus Versuch Nr. 30. Synthese- und Dissoziationsexperiment bei einer mittleren Synthesetemperatur von $T_t = -18\text{ }^{\circ}\text{C}$ und einem mittleren Synthesedruck von $p_s = 40,5\text{ bar(a)}$. Die Synthesezeit beträgt $t_{\text{syn}} = 6\text{ h}$.

Der Druckverlauf, Abbildung 30, über die erste Dissoziationsphase bis $t = 60\text{ min}$ lässt Rückschlüsse zu, wie stark die Dissoziationsrate des Gashydrates ist. Während den ersten 15 min steigt der Druck p_d rasch über 75 mbar(g). Die nächsten 45 min wird der Gradient flacher, es wird weniger Gas freigesetzt, der Druck steigt nicht mehr so schnell wie in den ersten 15 min und beträgt nach 60 min $p_d = 120,7\text{ mbar(g)}$. Das bedeutet, dass direkt nach Entspannung des Reaktors auf Atmosphäre die Dissoziationsrate am höchsten ist. Nach den ersten 15 min scheint die Dissoziationsrate abzunehmen, der Druck steigt langsamer, es wird weniger Gas über das zerfallende Hydrat freigesetzt. Offensichtlich gibt es ein Phänomen, welches die Dissoziationsrate nach dem ersten raschen Druckanstieg verlangsamt. Das Gashydrat dissoziiert in der ersten Stunde nicht gesamthaft. Die Druckkurve verhält sich so, als ob Sie zum Ende der ersten Stunde gegen eine Sättigung konvergiert. In der Literatur wird dieses Phänomen auch als Selbsterhaltungseffekt beschrieben [23].

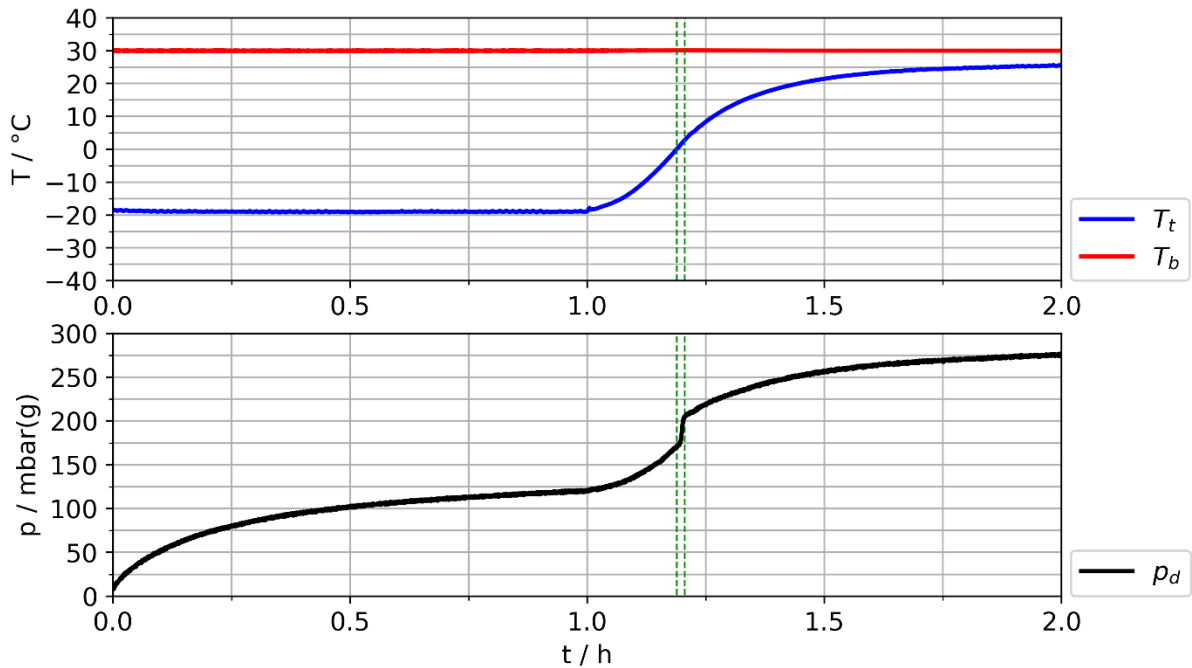


Abbildung 30: Betriebspunkt 1, Auszug des Prozessdiagramms für die Dissoziationsphase aus Versuch Nr. 30, Abbildung 29. Im oberen Diagramm ist die Dissoziationstemperatur T_t am Substrat und die Verdampfungstemperatur T_b der Alubase am Reaktorboden aufgetragen. Das untere Diagramm zeigt den Reaktorrelativdruck über die Zeit. Der Druckanstieg resultiert aus der Dissoziation des Gashydrates am Substrat. In der ersten Stunde zerfällt das Gashydrat während der Reaktor konstant auf Synthesetemperatur gehalten wird. In der zweiten Stunde wird die Temperatur am Substrat bis zur vollständigen Dissoziation des Hydrats angehoben. Während des Nulldruchgangs der Substrattemperatur T_t ist ein sprunghafter Anstieg des Reaktordrucks zu beobachten. Zu diesem Zeitpunkt zerfällt das Gashydrat gesamthaft und instantan.

Nach 60 min wird die Heizrampe für die zweite Dissoziationsphase gestartet. Die Substrattemperatur T_t wird auf 25 °C gefahren. Der Reaktordruck steigt nicht nur mehr über die Dissoziation des Gashydrates, sondern auch durch die thermische Expansion des Gasgemisches. Die erste Strichlinie markiert den Nulldurchgang der Substrattemperatur T_t vom negativen in den positiven °C Bereich, Abbildung 30. Die zweite Strichlinie markiert den Zeitpunkt 1 min nach der ersten Strichlinie, dem T_t Nulldurchgang. Das noch vorherrschende Gashydrat am Substrat zerfällt in diesem Zeitraum gänzlich und augenblicklich. Dadurch ist ein sprungartiger Druckanstieg von $\Delta p_d = 32,4$ mbar(g) zu beobachten. Dieses Phänomen wird auch bei Versuch Nr. 18 beobachtet, Abbildung 27. Der plötzliche Zerfall des residualen Gashydrates am Substrat unter einer Minute kann auch auf der Zeitrafferfotoreihe, Abbildung 28, nachverfolgt werden. Der weitere Druckanstieg nach dem vollständigen Zerfall des Gashydrates ist eine Folge der thermischen Expansion, bis sich zum Ende des Experimentes wieder ein konstantes Temperaturfeld eingestellt hat.

Tabelle 6: Gegenüberstellung der Dissoziationsdynamik beziehungsweise der Dissoziationsdruckkurve aus Versuch Nr. 18 und Nr. 30. Die Synthesebedingungen der beiden Versuche sind auf vergleichbarem Niveau.

Ver- such / Nr.	$T_t / ^\circ\text{C}$ Syn- these	$p_d /$ mbar(g), $t = 60 \text{ min}$	$p_d /$ mbar(g), $t = 120 \text{ min}$	$p_d /$ mbar(g), bei $T_t = 0 ^\circ\text{C}$	$p_d / \text{mbar(g)},$ $T_t = 0 ^\circ\text{C} + 1 \text{ min}$	$\Delta p_d /$ mbar(g)
18	- 22,8	121,8, 123,9*	261,6**	188,6	211,8	23,2
30	- 18	120,7	275,8	171,6	204	32,4

* Versuch Nr. 18: Heizrampe erst nach 67 min gestartet. **Versuch Nr.18: Dissoziation läuft nur 117 min.

Die Dissoziationsdruckkurve ist reproduzierbar. Vergleiche hierzu Versuch Nr. 18 auf Abbildung 27 mit Versuch Nr. 30 auf Abbildung 30. Das Gashydrat wird in Versuch Nr. 18 bei $T_t = -22,8 ^\circ\text{C}$ synthetisiert, bei Versuch Nr. 30 bei $T_t = -18 ^\circ\text{C}$. Für beide Versuche liegt der Synthesedruck zwischen $40,5 \text{ bar(a)} < p_s < 42 \text{ bar(a)}$. Der Druckanstieg durch die freigesetzte Gasmenge nach $t = 60 \text{ min}$ liegt für beide Versuche bei etwa $p_d = 121 \text{ mbar(g)}$, siehe Tabelle 6. Der Reaktordruck direkt nach der vollständigen Dissoziation des Gashydrates p_d zum Zeitpunkt $T_t = 0 ^\circ\text{C} + 1 \text{ min}$, Tabelle 6, beträgt $p_d = 204 \text{ mbar(g)}$. Für Versuch Nr. 18 beträgt dieser Druck $211,8 \text{ mbar(g)}$. Zur Plausibilisierung werden die Druckwerte vor und während dem Drucksprung zum Zeitpunkt des Nulldurchgangs betrachtet. Bei Versuch Nr. 18 wird die zweite Dissoziationsphase durch den Start der Heizrampe erst nach 67 min gestartet. Der Reaktordruck ist höher als bei Versuch Nr.30. Über die 67 min hat sich ein höherer Dissoziationsdruck eingestellt, es wurde mehr Gas freigesetzt. Vergleiche hierzu p_d nach 60 min und zum Zeitpunkt $T_t = 0 ^\circ\text{C}$ in Tabelle 6. Das gegenteilige ist bei dem sprungartigen Druckanstieg Δp_d zu beobachten. Die freigesetzte Gasmenge durch die vollständige Dissoziation des residualen Gashydrates am Substrat zum Zeitpunkt $T_t = 0 ^\circ\text{C} + 1 \text{ min}$ ist bei Versuch Nr. 30 größer. Der sprungartige Druckanstieg entspricht $\Delta p_d = 32,4 \text{ mbar(g)}$ für Versuch Nr. 30 und $\Delta p_d = 23,2 \text{ mbar(g)}$ für Versuch Nr. 18. Bei Versuch Nr. 30 wird die zweite Dissoziationsphase nach 60 min gestartet. Es zeigt sich ein größerer Drucksprung bei einer kleineren vorherig freigesetzten Gasmenge für Nr. 30 und vice versa für Nr. 18.

5.2.1.2 Dissoziation ins Vakuum und Massenspektrometrie – BP1

Für die Untersuchung der Zusammensetzung des freigesetzten Gasgemisches aus dem Gashydrat wird der Syntheseschritt aus Versuch Nr. 30, Abbildung 29, wiederholt. Nach erfolgter Synthese wird der Reaktor jedoch nicht nur auf Atmosphäre entspannt, sondern unter Vakuum gesetzt. Das synthetisierte Gashydrat wird direkt nach der Synthese ins Vakuum dissoziiert. Durch die Evakuierung des Reaktorvolumens vorab der Dissoziation vermischt sich das freisetzen Gas aus dem Hydrat nicht mit dem initialen $0,85 \text{ N}_2 + 0,15 \text{ CO}_2$ Gasgemisch, aus welchem das Gashydrat synthetisiert wird. Dadurch wird eine verfälschte Messung aufgrund von vermischten Gasgemengen ausgeschlossen. Nach der vollständigen Dissoziation des Gashydrates in das Vakuum befindet sich näherungsweise nur das freigesetzte Gasgemisch aus dem Gashydrat im Reaktor und kann auf seine Zusammensetzung untersucht werden. Weil in diesem Experiment nur die Zusammensetzung des freigesetzten Gasgemisches aus dem Hydrat interessiert, ist die Dissoziationsphase nicht in zwei Abschnitte unterteilt. Stattdessen wird direkt nach abgeschlossener Synthese und Evakuierung des Reaktors die

Heizrampe gestartet, um das Hydrat vollständig zu dissoziieren. Im Anschluss wird das Gasgemisch im Reaktor mit dem Massenspektrometer auf seine Zusammensetzung untersucht. Die Zusammensetzung des initialen $0,85 \text{ N}_2 + 0,15 \text{ CO}_2$ Gasgemisch ist bekannt. Durch die Untersuchung des Gasgemisches aus dem dissoziierten Gashydrat kann die Selektivität der CO_2 Gasphasenabscheidung bestimmt werden, Gleichung (11).

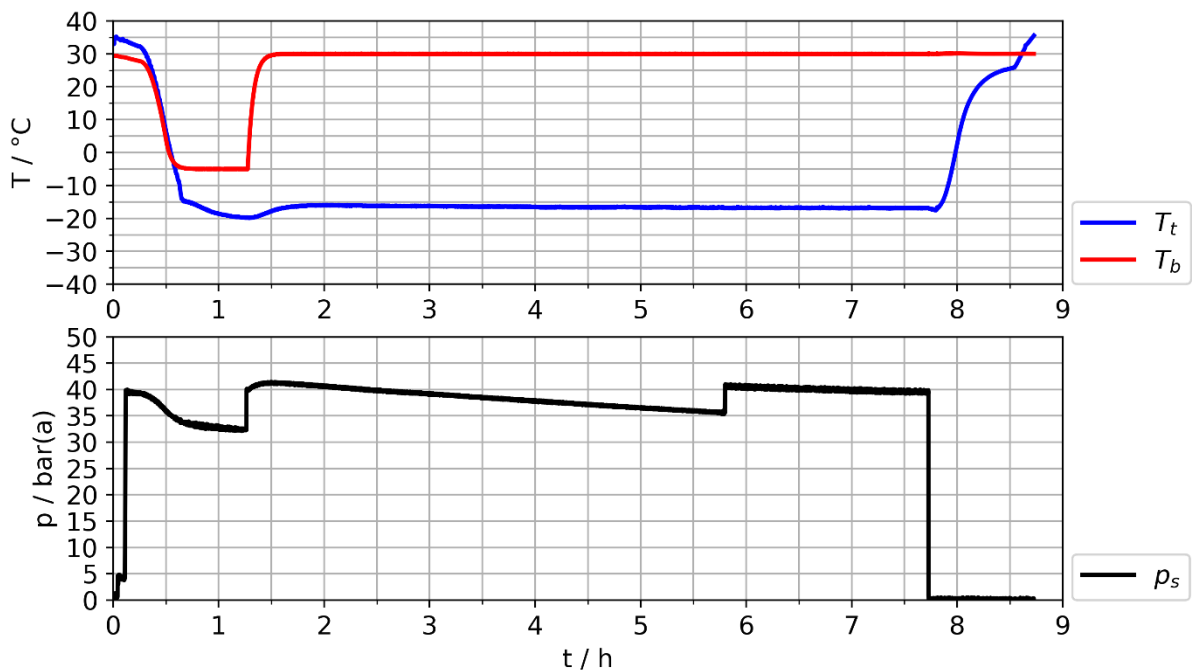


Abbildung 31: Betriebspunkt 1. Prozessdiagramm aus Versuch Nr. 31. Dissoziation ins Vakuum bei einer mittleren Synthesetemperatur von $T_t = -16,5 \text{ °C}$ und einem mittleren Synthesedruck $p_s = 38,9 \text{ bar(a)}$. Die Synthesezeit beträgt $t_{\text{syn}} = 6,5 \text{ h}$. Aufgrund einer zu großen Reaktorleckage wird nach 5 h und 45 min der Reaktordruck auf 40 bar(a) korrigiert.

Abbildung 31 zeigt das Prozessdiagramm aus Versuch Nr. 31. Es wird versucht mit möglichst gleichen Syntheseparametern die Hydratformation ident zu Versuch Nr. 30, Abbildung 29, zu wiederholen. Die Synthesetemperatur T_t am Substrat weicht im Vergleich zu Nr. 30 um $1,5 \text{ °C}$ über den Syntheszeitraum ab. Aufgrund von Leckage wird der Reaktordruck nach 5 h und 45 min auf $p_s = 40 \text{ bar(a)}$ korrigiert damit dieser nicht unter 35 bar(a) fällt. Der über den Syntheszeitraum gemittelte Reaktordruck beträgt $38,9 \text{ bar(a)}$. Nach erfolgter Synthese wird der Reaktor zwischen $7,5 \text{ h} < t < 8 \text{ h}$ evakuiert. Anschließend wird direkt die Heizrampe gestartet und das Gashydrat vollständig in das Vakuum dissoziiert. Nachdem die Substrattemperatur größer 20 °C ist wird das Reaktorvolumen mit dem Massenspektrometer auf seine Zusammensetzung untersucht. Durch die Bestimmung der Zusammensetzung des freigesetzten Gasgemisches, Nr.31 und der Analyse des Dissoziationsdruckverlaufes aus Versuch Nr.30, kann die abgeschiedene Menge an CO_2 berechnet werden.

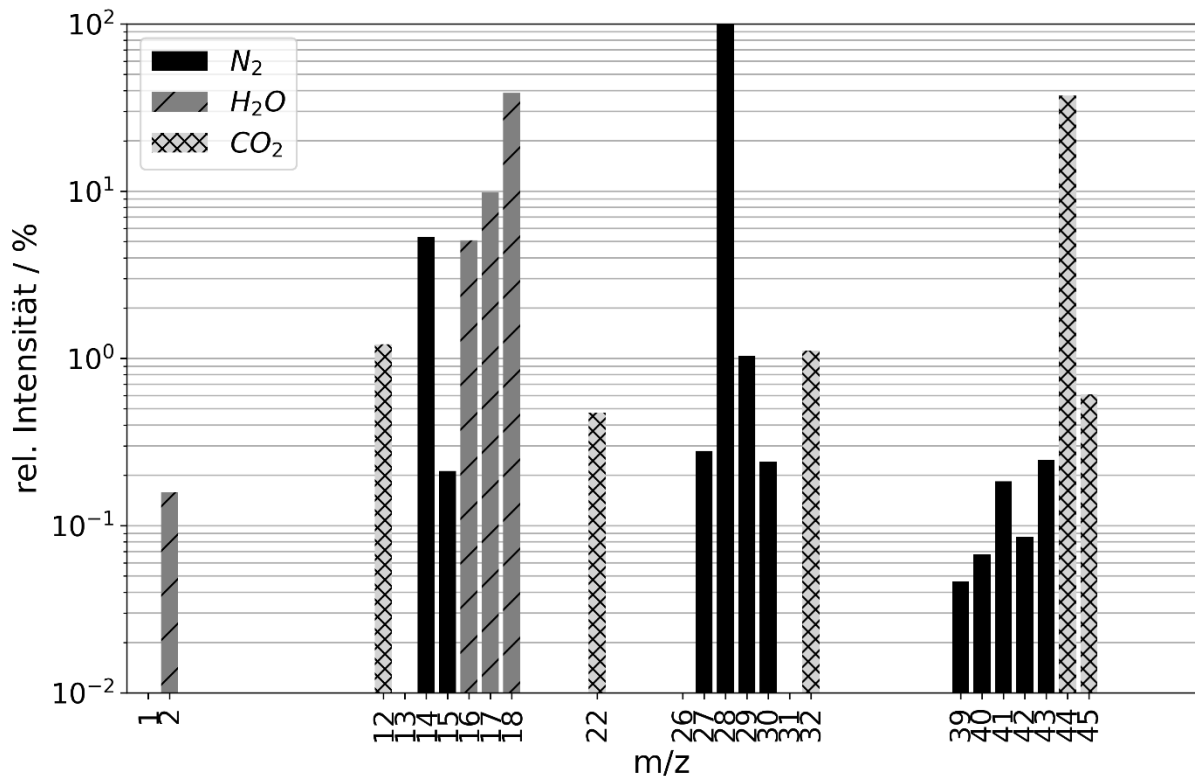


Abbildung 32: Massenspektrum Versuch Nr. 31. Das Spektrum zeigt die Zusammensetzung des freigesetzten Gasgemisches nach vollständiger Dissoziation des Gashydrats in den evakuierten Reaktor. Die Intensitäten sind auf den Basispeak der Atommasse 28 u des N₂ Moleküls normiert. Die Intensitäten sind auf den Basispeak der Atommasse 28 u für N₂ mit einem absoluten Ionenstrom von $IC = 6,61 \cdot 10^{-10}$ A normiert. Die zwei weiteren Molekülpeaks sind 44 u für CO₂ und 18 u für H₂O. Bei den anderen Peaks handelt es sich um Isotope oder Molekülfragmente. Die m/z peaks sind den Molekülen zugeordnet: N₂ in schwarz, CO₂ in hellgrau kreuzschraffiert und H₂O in dunkelgrau schraffiert. Der absolute Ionenstrom für m/z = 28 beträgt $IC = 6,61 \cdot 10^{-10}$ A. Die Stoffmengenanteile des Gasgemisches im Hydrat sind $X_{N_2} = 0,73$ und $X_{CO_2} = 0,27$.

Die Restgasanalyse, Abbildung 32, zeigt die erwarteten drei Molekülpeaks für N₂, CO₂ und H₂O mit den Atommassen 28 u, 44 u und 18 u. Auf der Abszisse sind die Masse- zu Ladungsverhältnisse aufgetragen, auf der Ordinate die relative Intensität. Die Intensitäten sind auf den Basispeak der Atommasse 28 u für N₂ mit einem absoluten Ionenstrom von $IC = 6,61 \cdot 10^{-10}$ A normiert. Bei den anderen Peaks des Spektrums handelt es sich entweder um Isotope oder Molekülfragmente, die bei der Ionisierung der Moleküle entstehen können. Die Peaks sind den Molekülen für die Berechnung der Zusammensetzung zugeordnet. N₂ in schwarz, CO₂ in hellgrau kreuzschraffiert und H₂O in dunkelgrau schraffiert. Eine detaillierte Gegenüberstellung der Atommassen und den zuzuordnenden Molekülen findet sich im Anhang, Tabelle 23. Der CO₂ Stoffmengenanteil im Gashydrat nach erfolgter CO₂ Gasphasenabscheidung beträgt $X_{CO_2} = 0,274$. Zum Vergleich das initiale Gasgemisch, aus welchem das Gashydrat synthetisiert wird, hat nur einen CO₂ Stoffmengenanteil von $X_{CO_2} = 0,15$.

Tabelle 7 zusammengefasst und entspricht konsequenterweise der Zusammensetzung des gespeicherten Gases im Gashydrat. Der CO₂ Stoffmengenanteil im Gashydrat nach erfolgter CO₂ Gasphasenabscheidung beträgt $X_{CO_2} = 0,274$. Zum Vergleich das initiale Gasgemisch, aus welchem das Gashydrat synthetisiert wird, hat nur einen CO₂ Stoffmengenanteil von $X_{CO_2} = 0,15$.

Tabelle 7: Zusammensetzung des freigesetzten Gasgemisches aus dem dissoziierten Gashydrat, Versuch Nr. 31. Synthesetemperatur $T_i = -16,5\text{ °C}$ und mittlerer Synthesedruck $p_s = 38,9\text{ bar(a)}$. Die Syntheszeit beträgt $t_{syn} = 6,5\text{ h}$.

	$X_{N_2} / -$	$X_{CO_2} / -$	$X_{H_2O} / -$
Synthesegasgemisch	0,85	0,15	
Dissoziationsgasgemisch Trocken	0,726	0,274	-
Dissoziationsgasgemisch Nass	0,533	0,201	0,266

Während der Synthese ist im Reaktor ein Gasüberschuss des initialen $0,85\text{ N}_2 + 0,15\text{ CO}_2$ Gasgemisches vorhanden. Das PTE-Setup dieser Arbeit ist also in die Hydratsynthesetechnik mit Gasüberschuss, Abbildung 14, einzuordnen. Folglich wird für die Berechnung des Split Faktors der initiale CO_2 Stoffmengenanteil herangezogen. Der Split Faktor wird berechnet aus der CO_2 Stoffmenge im Hydrat $n_{CO_2}^H$ geteilt durch die Stoffmenge an CO_2 im Reaktorvolumen nach vollendeter Synthese vor der Entspannung des Reaktors $n_{CO_2}^{gas}$. Der Split Faktor beträgt $S.F. = 0,007$, Gleichung (10).

$$S.F. = \frac{n_{CO_2}^H}{n_{CO_2}^{gas}} = \frac{n_{CO_2}^H \cdot R \cdot T_m}{p_s \cdot X_{CO_2}^g \cdot V_R} = 0,007 \quad (10)$$

Die Selektivität wird durch den Separationsfaktor quantifiziert. Für die Berechnung werden die Stoffmengenanteile des initialen Gasgemisches, X_i^{gas} , und es trockenen Dissoziationsgasgemisches, X_i^H , eingesetzt, Gleichung (11). Das Ergebnis des Separationsfaktors ist $S.F. = 2,14$.

$$S.F. = \frac{n_{CO_2}^H \cdot n_{N_2}^{gas}}{n_{N_2}^H \cdot n_{CO_2}^{gas}} = \frac{X_{CO_2}^H \cdot X_{N_2}^{gas}}{X_{N_2}^H \cdot X_{CO_2}^{gas}} = \frac{0,2741 \cdot 0,8499}{0,7259 \cdot 0,1501} = 2,14 \quad (11)$$

5.2.1.3 Abscheiderate und Hydratspeicherkapazität – BP1

Mit den Ergebnissen aus den zwei Experimenten Nr. 30 und Nr. 31 kann die abgeschiedene Gasmenge, die Hydratsyntheserate und das Wasser zu Gastgasverhältnis für das Hydrat aus der Gasphasenabscheidung bestimmt werden. Wichtig für die Berechnung ist der Dissoziationsdruckverlauf, Abbildung 30, und die Stoffmengenanteile von N_2 und CO_2 im Gashydrat, Tabelle 7. Die ideale Hydrationszahl H für das Gashydrat der Struktur I entspricht $H = 5,75$. Mit der Hydrationszahl und der bekannten Menge von $50\text{ }\mu\text{L}$ Wasser, die zu Beginn des Experiments in den Reaktor pipettiert werden, kann das Ergebnis durch Minimal- und Maximalwerte bestimmt, beziehungsweise eine Extremwertbetrachtung durchgeführt werden. Dafür werden zwei Szenarien betrachtet und in Tabelle 8 zusammengefasst:

1. Alle Kavitäten des Gashydrats sind vollständig mit CO_2 Molekülen belegt.
2. Alle Kavitäten des Gashydrats sind vollständig mit N_2 Molekülen belegt.

Tabelle 8: Experimentelle Daten und Ergebnisse aus Versuch Nr. 30 und Nr.31 für die Extremwertbetrachtung. Mit der idealen Hydrationszahl werden die Extremwerte für das abgeschiedene Gas im Gashydrat und das verbleibende Synthesegasgemisch im Reaktor berechnet.

Variable	Einheit	Beschreibung	MIN	Wert	MAX
m_{H_2O}	mg	H ₂ O Masse im Reaktor	-0,5	50	+0,5
$m_{CO_2_Hi}$	mg	Ideale CO ₂ Gasmasse im Hydrat	0	-	21,24
$m_{N_2_Hi}$	mg	Ideale N ₂ Gasmasse im Hydrat	0	-	13,52
$n_{CO_2_Hi}$	mmol	Ideale CO ₂ Stoffmenge im Hydrat	0	-	0,483
$X_{N_2_1}$	-	N ₂ Stoffmengenanteil initiales Synthesegemisch	-0,003	0,8499	+0,003
$X_{CO_2_1}$	-	CO ₂ Stoffmengenanteil initiales Synthesegemisch	-0,003	0,1501	+0,003
$X_{N_2_2}$	-	N ₂ Stoffmengenanteil Synthesegemisch nach abgeschlossener Synthese, vor Dissoziation	0,8474	-	0,8634
$X_{CO_2_2}$	-	CO ₂ Stoffmengenanteil Synthesegemisch nach abgeschlossener Synthese, vor Dissoziation	0,1367	-	0,1525
$m_{CO_2_2}$	mg	CO ₂ Masse im Reaktorvolumen vor Beginn der Dissoziation bei p_{atm}	4,9899	-	5,5666
$m_{N_2_2}$	mg	N ₂ Masse im Reaktorvolumen vor Beginn der Dissoziation bei p_{atm}	19,694	-	20,006

Der Partialdruckanteil des freigesetzten Gasegemisches, p_{gas_3} , aus der Dissoziationsdruckkurve wird nach Abschluss des Dissoziationsexperiments berechnet, Tabelle 9. Die Zusammensetzung des freigesetzten Gasegemisches ist aus der Massenspektrometrie von Versuch Nr. 31 bekannt, Tabelle 7. Mit der spezifischen Gaskonstante für CO₂ und N₂, den Stoffmengenanteilen und dem berechneten Partialdruckanteil wird die abgeschiedene Stoffmenge je Komponente berechnet. Daraus kann auf die Hydratkapazität beziehungsweise der abgeschiedenen Gasmenge und auf die Abscheiderate der CO₂ Gasphasenabscheidung rückgeschlossen werden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 9 zusammengefasst.

Tabelle 9: Wichtige experimentelle Daten aus Versuch Nr. 30 und Nr. 31 für die Berechnung der Hydratkapazität, der Abscheiderate und des realen molaren Wasser zu Gas Verhältnis.

Vari- able	Ein- heit	Beschreibung	Wert
T_{amb_3}	°C	Reaktortemperatur nach abgeschlossener Dissoziation	25
T_{depr_2}	°C	Mittelwert Reaktortemperatur nach Synthese, vor Dissoziation	6
p_{depr_2}	Pa	Entspannter Reaktordruck nach Synthese bei T_{depr_2}	101325
p_{depr_3}	Pa	Partialdruck des Synthesegemisch nach abgeschlossener Dissoziation bei T_{amb_3}	108221
p_v^*	Pa	Wasserdampfdruck bei T_{amb_3}	3169
p_{dis_end}	Pa	Reaktordruck nach abgeschlossener Dissoziation	128905
p_{gas_3}	Pa	Partialdruck des freigesetzten Gasgemisches aus dem Hydrat	17515
$m_{CO_2_H}$	mg	Im Gashydrat gespeicherte CO_2 Masse	1,62
$m_{N_2_H}$	mg	Im Gashydrat gespeicherte N_2 Masse	2,7298
m_{ges}	mg	Masse Gesamtgasgemisch im Gashydrat	4,35
$n_{CO_2_H}$	mmol	Im Gashydrat gespeicherte CO_2 Stoffmenge	0,0368
$n_{N_2_H}$	mmol	Im Gashydrat gespeicherte N_2 Stoffmenge	0,0974
n_{H_2O}	mmol	Im Reaktor vorhandene H_2O Stoffmenge	2,775
t_{syn}	h	Synthesezeit	6
R_{CO_2}	mg h ⁻¹	CO_2 Abscheiderate	0,27
R_{ges}	mg h ⁻¹	Abscheiderate Gasgemisch	0,73
H_{real}		Molares H_2O zu $CO_2 + N_2$ Verhältnis	20,67

* aus der Wasserdampf tabel für 25°C [69].

Der gelöste Anteil des freigesetzten Gases, in der im Reaktor verbliebenen flüssigen H_2O Phase, ist in der Berechnung nicht mitberücksichtigt. Für die Abscheiderate wird die abgetrennte Stoffkomponente von Interesse durch den Syntheszeitraum t_{syn} geteilt. Die Syntheszeit beträgt für den Versuch Nr. 30 $t_{syn} = 6$ h. Die CO_2 Abscheiderate R_{CO_2} beträgt für die Synthesebedingungen $p_s = 40,5$ bar(a) und $T_t = -18$ °C somit $R_{CO_2} = 0,27$ mg h⁻¹. Die Abscheiderate für das gesamte Gasgemisch beträgt $R_{ges} = 0,73$ mg h⁻¹. Die abgetrennten Stoffmengen zur Berechnung des Wasser- zu Gastmolekülverhältnis sind in Tabelle 9 zusammengefasst. Das molare Verhältnis von H_2O zu $N_2 + CO_2$ beträgt $H_{real} = 20,67$.

5.2.2 CO_2 Gasphasenabscheidung für Betriebspunkt 2

Für den Betriebspunkt 2 können alle drei Experimente erfolgreich umgesetzt werden. Das Kapitel behandelt folgende Punkte:

1. Prozessdiagramm des Synthese- und Dissoziationsexperiments
2. Dissoziation ins Vakuum und Massenspektrometrie des freigesetzten Gasgemisches
3. Wasser zu Gastgasverhältnis, abgetrennte Gasmenge und Abscheiderate

5.2.2.1 Prozessdiagramm des Synthese- und Dissoziationsexperiments – BP2

Der Versuch Nr. 34, Abbildung 33, ist im Wesentlichen eine Wiederholung von Versuch Nr. 30, Abbildung 29. Für den Betriebspunkt 2 erfolgt die Synthese bei einer tieferen Substrattemperatur von $T_t = -30^\circ\text{C}$ und nicht bei $T_t = -18^\circ\text{C}$ wie bei BP1. Der Synthesedruck für BP2 ist $p_s = 42,7 \text{ bar(a)}$, der Synthesedruck für BP1 entspricht $p_s = 40,5 \text{ bar(a)}$. Das bedeutet die treibenden Kräfte für die Synthese des Gashydrates am Substrat sind größer, weil BP2 tiefer im Zweiphasengebiet Dampf und Hydrat liegt. Sprich, das Druck- und Temperaturniveau von BP2 ist weiter von dem Phasengebiet entfernt, in welchem nur die Gasphase vorherrscht und näher an der reinen Hydratphase, vergleiche hierzu die Isothermen auf Abbildung 13a. Die Synthesedauer $t_{\text{syn}} = 7 \text{ h } 45 \text{ min}$ ist 1 h 45 min länger als bei BP1. Die Synthesephase wird erst beendet, sobald das gesamte Wasser auf der Alubase vollständig verdampft ist.

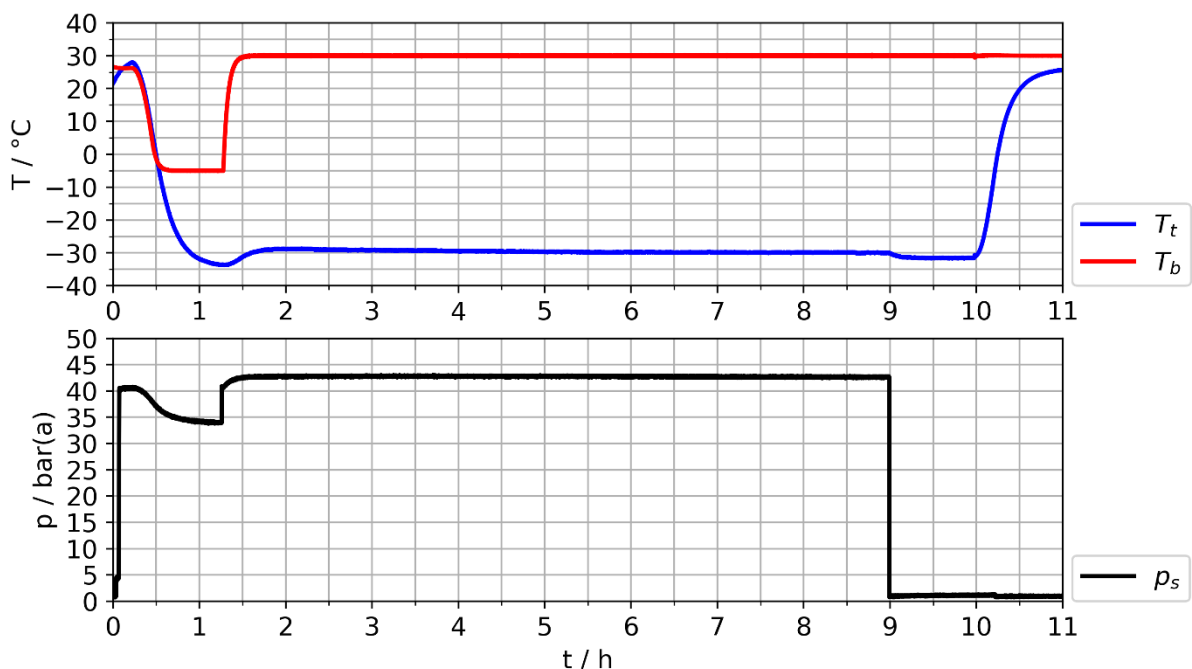


Abbildung 33: Betriebspunkt 2. Prozessdiagramm aus Versuch Nr. 34. Synthese- und Dissoziationsexperiment bei einer mittleren Synthesetemperatur von $T_t = -30^\circ\text{C}$ und einem mittleren Synthesedruck $p_s = 42,7 \text{ bar(a)}$. Die Synthesezeit beträgt $t_{\text{syn}} = 7 \text{ h } 45 \text{ min}$.

Beim Vergleich der Dissoziationsdruckkurve Nr. 34, Abbildung 34, mit Versuch Nr. 30, Abbildung 30, ist sofort ersichtlich, dass der Druckanstieg während der Dissoziation für BP2 wesentlich größer ist als für BP1. Nach der Selbsterhaltungsphase $t = 1 \text{ h}$ ist der Druckanstieg mit $p_{d,60\text{min}} = 280 \text{ mbar(g)}$ für BP2 schon knapp so hoch wie der gesamthafte Druckanstieg nach Ende der Dissoziation von BP1 mit $p_{d,120\text{min}} = 275 \text{ mbar(g)}$. Zum Vergleich der Druck nach der Selbsterhaltungsphase für BP1 liegt bei $p_{d,60\text{min}} = 120,7 \text{ mbar(g)}$. Der Druck nach Ende der Selbsterhaltungsphase ist für BP2 also mehr als doppelt so hoch. Daraus schließt sich, dass unter den Synthesebedingungen von BP2 wesentlich mehr Gas abgeschieden wurde.

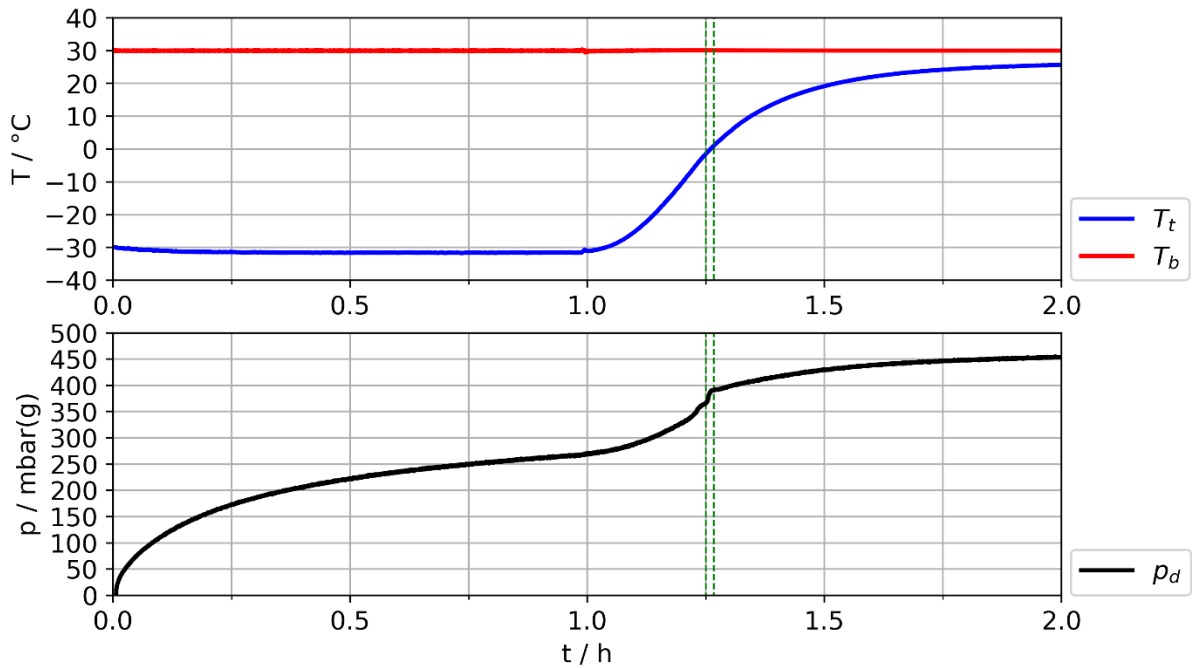


Abbildung 34: Betriebspunkt 2, Auszug des Prozessdiagramms für die Dissoziationsphase aus Versuch Nr. 34, Abbildung 33. Im oberen Diagramm ist die Dissoziationstemperatur T_t am Substrat und die Verdampfungstemperatur T_b der Alubase am Reaktorboden aufgetragen. Das untere Diagramm zeigt den Reaktorrelativdruck über die Zeit. Der Druckanstieg resultiert aus der Dissoziation des Gashydrates am Substrat. In der ersten Stunde zerfällt das Gashydrat während der Reaktor konstant auf Synthesetemperatur gehalten wird, die Selbsterhaltungsphase. In der zweiten Stunde wird die Temperatur am Substrat bis zur vollständigen Dissoziation des Hydrats angehoben. Während des Nulldruckgangs der Substrattemperatur T_t ist ein sprunghafter Anstieg des Reaktor drucks zu beobachten. Zu diesem Zeitpunkt zerfällt das Gashydrat gesamthaft.

Tabelle 10 fasst die wichtigen Kennwerte aller Dissoziationsexperimente zusammen. Wie bereits auf den Diagrammen erkenntlich, ist bei den günstigeren Synthesebedingungen des BP2, sprich tieferer Synthesetemperatur, wesentlich mehr Gas im Hydrat gespeichert. Der Drucksprung zum Zeitpunkt des T_t Nulldurchgangs ist für BP2 geringer als für BP1. Es wiederholt sich für alle drei Dissoziationsdruckkurven, (Nr.18, Nr.30 und Nr.34), dieselbe Charakteristik während der ersten Dissoziationsphase. Der Druck steigt zu Beginn rasch an, um in weiterer Folge in einen flacheren Gradienten überzugehen. Folglich tritt zu Beginn mehr Gas aus als zu einem späteren Zeitpunkt. Der Gradient flacht nach den ersten 15 min deutlich ab. Es wird ein Phänomen beobachtet welches offensichtlich die Dissoziationsrate des Gashydrates innerhalb der ersten 5 min beginnt zu bremsen. Dieses Verhalten wird in der Literatur als Selbsterhaltungseffekt beschrieben [23].

Tabelle 10: Gegenüberstellung der Dissoziationsdynamik beziehungsweise der Dissoziationsdruckkurve aus Versuch Nr. 18 und Nr. 30. Die Synthesebedingungen der beiden Versuche sind auf vergleichbarem Niveau.

Ver- such / Nr.	$T_t / ^\circ\text{C}$ Syn- these	$p_d /$ mbar(g), $t = 60 \text{ min}$	$p_d /$ mbar(g), $t = 120 \text{ min}$	$p_d /$ mbar(g), bei $T_t = 0 ^\circ\text{C}$	$p_d / \text{mbar(g)},$ $T_t = 0 ^\circ\text{C} + 1 \text{ min}$	$\Delta p_d /$ mbar(g)
18	- 22,8	121,8, 123,9*	261,6**	188,6	211,8	23,2
30	- 18	120,7	275,8	171,6	204	32,4
34	- 30	268,1	453,8	366,6	390,8	24,2

* Versuch Nr. 18: Heizrampe erst nach 67 min gestartet. **Versuch Nr.18: Dissoziation läuft nur 117 min.

5.2.2.2 Dissoziation ins Vakuum und Massenspektrometrie – BP2

Auf Abbildung 35 ist das Prozessdiagramm für die BP2 Synthese des Gashydrats für die Massenspektrometrie ersichtlich. Versuch Nr.33 ist die erste Durchführung eines BP2 Experiments. Die richtige Klimaschranktemperatur T_0 wird manuell angesteuert bis sich die gewünschte Substrattemperatur $T_t = -31,5 ^\circ\text{C}$ für die Synthese einstellt. Deshalb zeigt sich auf dem T_t Verlauf im Prozessdiagramm die Stufe, während die Zieltemperatur angefahren wird. Die Synthesezeit, bis das gesamte Wasser verdunstet ist, ist für Versuch Nr. 33 1 h 41 min länger, vergleiche Abbildung 35 mit Abbildung 33. Möglicherweise geht über die offensichtlich größere Leckage, größerer p_s Druckabfall, ein Teil des Wasserdampfes über die O-Ringe verloren. Weil für dieses Experiment jedoch nur die Zusammensetzung des Gashydrates interessiert und nicht die Dissoziationsdruckkurve kann der Versuch ohne Informationsverlust ausgewertet werden.

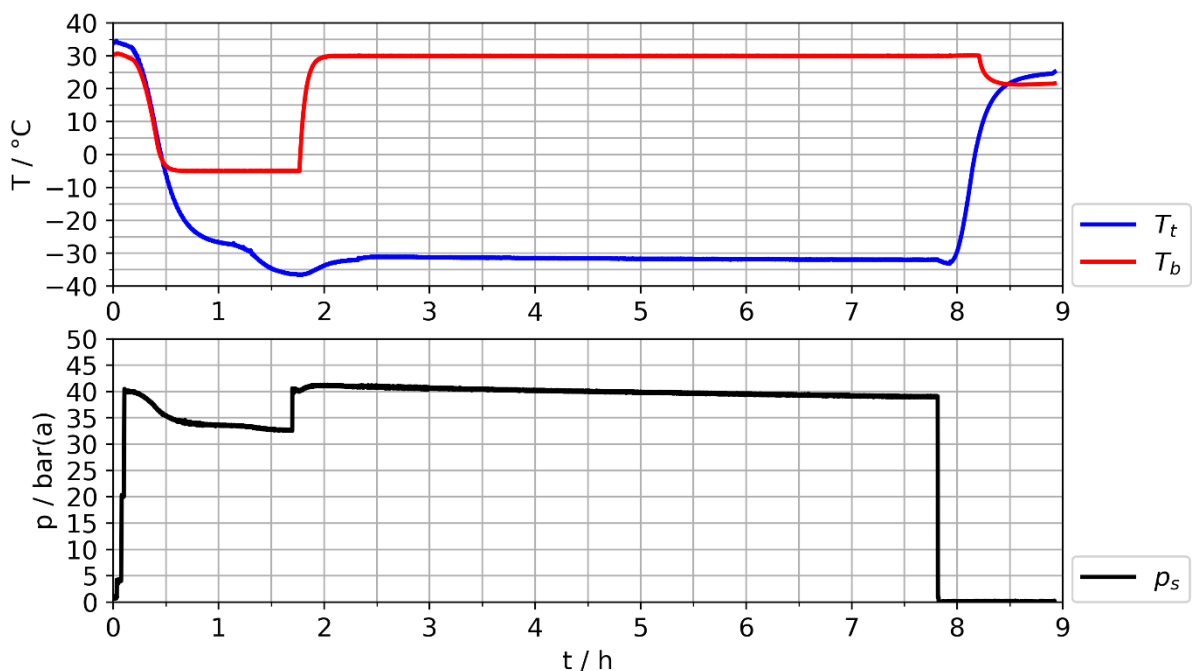


Abbildung 35: Betriebspunkt 2. Prozessdiagramm aus Versuch Nr. 33. Dissoziation ins Vakuum bei einer mittleren Synthesetemperatur von $T_t = -31,5 ^\circ\text{C}$ und einem mittleren Synthesedruck $p_s = 40 \text{ bar(a)}$. Die Synthesezeit beträgt $t_{\text{syn}} = 6 \text{ h } 4 \text{ min}$.

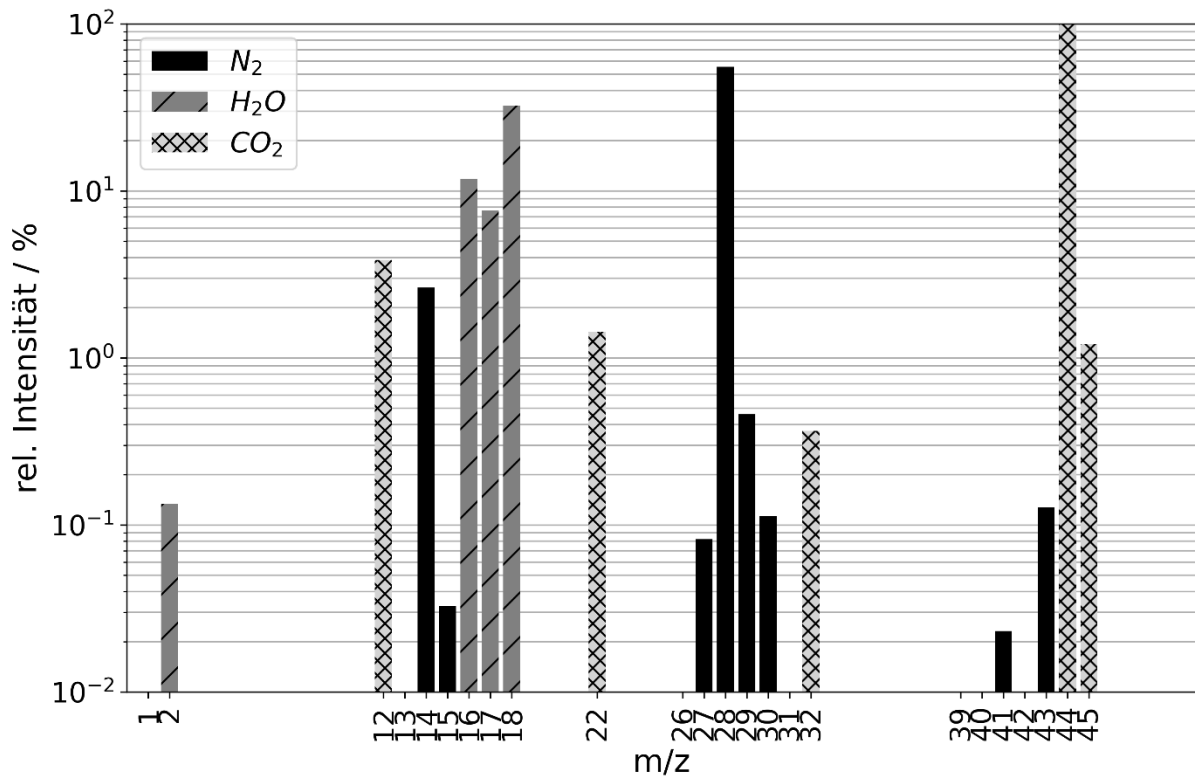


Abbildung 36: Massenspektrum Versuch Nr. 33. Das Spektrum zeigt die Zusammensetzung des freigesetzten Gasmischtes nach vollständiger Dissoziation des Gashydrats in den evakuierten Reaktor. Die Intensitäten sind auf den Basispeak der Atommasse 44 u des CO₂ Moleküls normiert. Die zwei weiteren Molekülpeaks sind 28 u für N₂ und 18 u für H₂O. Bei den anderen Peaks handelt es sich um Isotope oder Molekülfragmente. Die m/z peaks sind den Molekülen zugeordnet: N₂ in schwarz, CO₂ in hellgrau kreuzschraffiert und H₂O in dunkelgrau schraffiert. Der absolute Ionenstrom für m/z = 44 beträgt IC = 6,15 · 10⁻¹⁰ A. Die Stoffmengenanteile des Gasmischtes im Hydrat sind X_{N₂} = 0,35 und X_{CO₂} = 0,65.

Die um 15 °C tiefere Synthesetemperatur von Versuch Nr. 33 BP2 führt zu einem wesentlich größeren CO₂ Stoffmengenanteil als bei Versuch Nr.31 BP1, vergleiche Abbildung 36 mit Abbildung 32. Der Basispeak des Massenspektrums bei der Synthesetemperatur T_t = - 31,5 °C ist CO₂ mit der Atommasse 44 und nicht mehr N₂ wie bei BP1, Abbildung 32. Konsequenterweise überwiegt auch der CO₂ Stoffmengenanteil mit X_{CO₂} = 0,65 zu X_{N₂} = 0,35. Eine tiefere Synthesetemperatur begünstigt somit vorzugsweise die Abscheidung von CO₂ aus dem N₂+CO₂ Synthesegasmisch. Die Stoffmengenanteile sind in Tabelle 11 zusammengefasst.

Tabelle 11: Zusammensetzung des freigesetzten Gasmischtes aus dem dissoziierten Gashydrat, Versuch Nr. 33. Synthesetemperatur T_t = -31,5 °C und mittlerer Synthesedruck p_s = 38,9 bar(a). Die Syntheszeit beträgt t_{syn} = 6,5 h.

	X _{N₂} / -	X _{CO₂} / -	X _{H₂O} / -
Synthesegasmisch	0,85	0,15	
Dissoziationsgasmisch Trocken	0,354	0,646	-
Dissoziationsgasmisch Nass	0,27	0,491	0,239

Die Berechnung des Split- und Separationsfaktors für BP2 kann in Gleichung (12) und (13) nachvollzogen werden.

$$S.Fr. = \frac{n_{CO_2}^H}{n_{CO_2}^{gas}} = \frac{n_{CO_2}^H \cdot R \cdot T_m}{p_s \cdot X_{CO_2}^g \cdot V_R} = \frac{0,6456}{0,1501} = 0,03 \quad (12)$$

$$S.F. = \frac{n_{CO_2}^H \cdot n_{N_2}^{gas}}{n_{N_2}^H \cdot n_{CO_2}^{gas}} = \frac{X_{CO_2}^H \cdot X_{N_2}^{gas}}{X_{N_2}^H \cdot X_{CO_2}^{gas}} = \frac{0,6456 \cdot 0,8499}{0,3544 \cdot 0,1501} = 10,31 \quad (13)$$

5.2.2.3 Abscheiderate und Hydratspeicherkapazität – BP2

Wie sich die Ergebnisse berechnen, ist bereits ausführlich im Kapitel 5.2.1.3 für BP1 beschrieben. Aus den BP2 Ergebnissen ist für die Extremwertbetrachtung hervorzuheben, dass aufgrund der niedrigeren mittleren Reaktortemperatur nach dem Abschluss der Synthesephase sich etwas mehr Gas im Reaktor befindet. Die Ergebnisse für die Stoffmengenanteile nach der Synthesephase variieren im Vergleich zu BP1 aufgrund des höheren Synthesedruckes. Die Ergebnisse sind in Tabelle 12 zusammengefasst, zum Vergleich sind die Ergebnisse für BP1 in Tabelle 8 ersichtlich.

Tabelle 12: Experimentelle Daten und Ergebnisse aus Versuch Nr. 33 und Nr.34 für die Extremwertbetrachtung. Mit der idealen Hydrationszahl werden die Extremwerte für das abgeschiedene Gas im Gashydrat und das verbleibende Synthesegasgemisch im Reaktor berechnet.

Variable	Einheit	Beschreibung	MIN	Wert	MAX
m_{H_2O}	mg	H ₂ O Masse im Reaktor	-0,5	50	+0,5
$m_{CO_2_Hi}$	mg	Ideale CO ₂ Gasmasse im Hydrat	0	-	21,24
$m_{N_2_Hi}$	mg	Ideale N ₂ Gasmasse im Hydrat	0	-	13,52
$n_{CO_2_Hi}$	mmol	Ideale CO ₂ Stoffmenge im Hydrat	0	-	0,483
$X_{N_2_1}$	-	N ₂ Stoffmengenanteil initiales Synthesegemisch	-0,003	0,8499	+0,003
$X_{CO_2_1}$	-	CO ₂ Stoffmengenanteil initiales Synthesegemisch	-0,003	0,1501	+0,003
$X_{N_2_2}$	-	N ₂ Stoffmengenanteil Synthesegemisch nach abgeschlossener Synthese, vor Dissoziation	0,8477	-	0,8626
$X_{CO_2_2}$	-	CO ₂ Stoffmengenanteil Synthesegemisch nach abgeschlossener Synthese, vor Dissoziation	0,1374	-	0,1523
$m_{CO_2_2}$	mg	CO ₂ Masse im Reaktorvolumen vor Beginn der Dissoziation bei p_{atm}	5,1257		5,6842
$m_{N_2_2}$	mg	N ₂ Masse im Reaktorvolumen vor Beginn der Dissoziation bei p_{atm}	20,129		20,485

In Bezug auf die Hydratspeicherkapazität und Abscheiderate ist vor allem hervorzuheben, dass sich das molare H_2O zu $\text{CO}_2 + \text{N}_2$ Verhältnis um fast die Hälfte von BP1 $H_{\text{real}} = 20,67$ auf BP2 $H_{\text{real}} = 10,99$ reduziert hat. Es wurde viel mehr Gas durch das Hydrat abgeschieden, nämlich die doppelte Gas Masse. Das entspricht einer Steigerung der abgeschiedenen Gasmenge von BP1 $m_{\text{ges}} = 4,35$ mg auf BP2 $m_{\text{ges}} = 9,68$ mg. CO_2 -spezifisch ist die Steigerung noch höher von BP1 $m_{\text{CO}_2\text{-H}} = 1,62$ mg auf BP2 $m_{\text{CO}_2\text{-H}} = 7,17$ mg. Der bereits im Massenspektrum angezeigte viel höhere Anteil an CO_2 im Vergleich zu BP1 spiegelt sich in den Ergebnissen der abgeschiedenen Stoffmengen wider. Die CO_2 Abscheiderate $R_{\text{CO}_2} = 0,93$ mg h^{-1} hat sich im Vergleich zu BP1 verdreifacht. Die gesamte Abscheiderate ist um 71 % gestiegen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 13 zusammengefasst.

Tabelle 13: Wichtige experimentelle Daten aus Versuch Nr. 33 und Nr. 34 für die Berechnung der Hydratkapazität, der Abscheiderate und des realen molaren Wasser zu Gas Verhältnis.

Vari- able	Ein- heit	Beschreibung	Wert
T_{amb_3}	°C	Reaktortemperatur nach abgeschlossener Dissoziation	25
T_{depr_2}	°C	Mittelwert Reaktortemperatur nach Synthese, vor Dissoziation	0
p_{depr_2}	Pa	Entspannter Reaktordruck nach Synthese bei T_{depr_2}	101325
p_{depr_3}	Pa	Partialdruck des Synthesegemisch nach abgeschlossener Dissoziation bei T_{amb_3}	110599
p_v^*	Pa	Wasserdampfdruck bei T_{amb_3}	3169
$p_{\text{dis_end}}$	Pa	Reaktordruck nach abgeschlossener Dissoziation	146704
p_{gas_3}	Pa	Partialdruck des freigesetzten Gasgemisches aus dem Hydrat	32936
$m_{\text{CO}_2\text{-H}}$	mg	Im Gashydrat gespeicherte CO_2 Masse	7,1739
$m_{\text{N}_2\text{-H}}$	mg	Im Gashydrat gespeicherte N_2 Masse	2,506
m_{ges}	mg	Masse Gesamtgasgemisch im Gashydrat	9,68
$n_{\text{CO}_2\text{-H}}$	mmol	Im Gashydrat gespeicherte CO_2 Stoffmenge	0,163
$n_{\text{N}_2\text{-H}}$	mmol	Im Gashydrat gespeicherte N_2 Stoffmenge	0,0895
$n_{\text{H}_2\text{O}}$	mmol	Im Reaktor vorhandene H_2O Stoffmenge	2,775
t_{syn}	h	Synthesezeit	7,75
R_{CO_2}	mg h^{-1}	CO_2 Abscheiderate	0,93
R_{ges}	mg h^{-1}	Abscheiderate Gasgemisch	1,25
H_{real}		Molares H_2O zu $\text{CO}_2 + \text{N}_2$ Verhältnis	10,99

* aus der Wasserdampf tafel für 25°C [69].

5.2.3 CO₂ Gasphasenabscheidung für Betriebspunkt 3

Für den BP3 sind aufgrund der tiefen Klimaschranktemperatur, $T_0 = -57\text{ °C}$, zu große Reaktorleckagen aufgetreten um den Synthesedruck stabil bei $p_s = 40\text{ bar(a)}$ zu halten. Deshalb wird für den BP3 nur die Dissoziation ins Vakuum und Massenspektrometrie mit reduziertem Synthesedruck p_s durchgeführt.

5.2.3.1 Dissoziation ins Vakuum und Massenspektrometrie – BP3

Für die Durchführung des Experiments bei einer mittleren Synthesetemperatur am Substrat $T_t = 41,8\text{ °C}$ wird die Klimaschranktemperatur auf $T_0 = -57\text{ °C}$ gestellt. Aufgrund der niedrigen Klimaschranktemperatur ist die Leckagerate zu hoch um den Synthesedruck stabil auf $p_s = 40\text{ bar(a)}$ zu halten. Nach 3 h Synthesezeit wird der Synthesedruck nochmal auf 40 bar(a) angepasst. Der mittlere Synthesedruck über den gesamten Synthesezeitraum beträgt $37,5\text{ bar(a)}$.

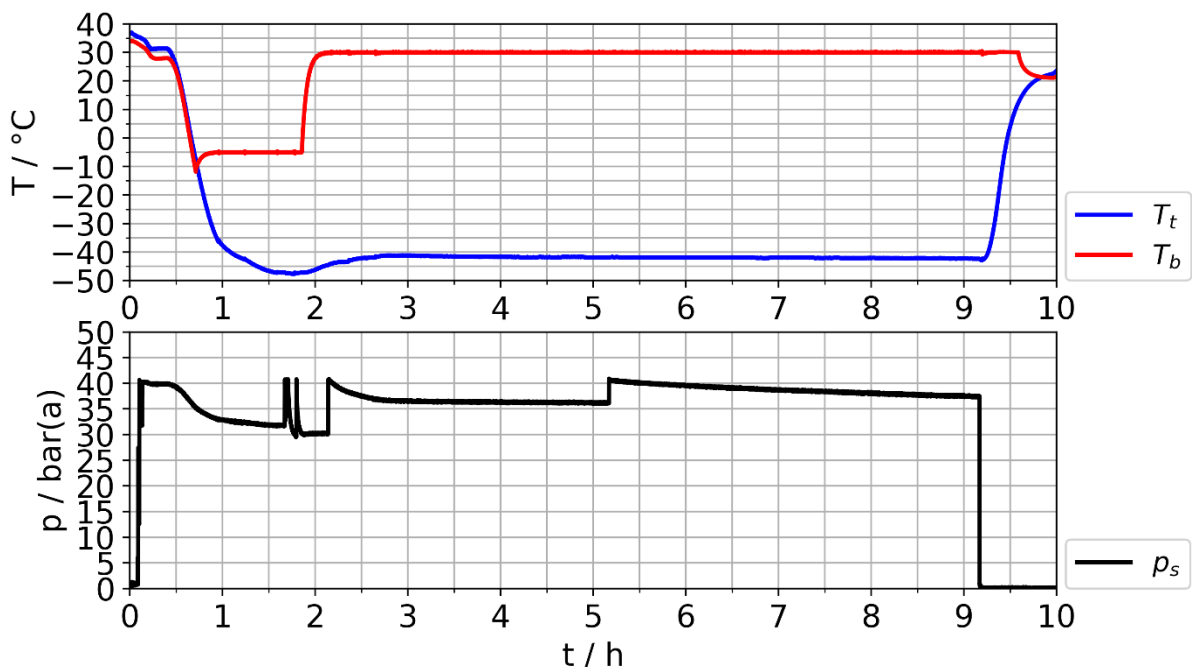


Abbildung 37: Betriebspunkt 3. Prozessdiagramm aus Versuch Nr. 37. Dissoziation ins Vakuum bei einer mittleren Synthesetemperatur von $T_t = -41,8\text{ °C}$ und einem mittleren Synthesedruck $p_s = 37,5\text{ bar(a)}$. Die Synthesezeit beträgt $t_{\text{syn}} = 7\text{ h } 20\text{ min}$.

Zu Beginn des Experiments, Abbildung 37, sinkt die Verdampfungstemperatur auf $T_b = -11,8\text{ °C}$ aufgrund einer Störung bei der Ansteuerung der Heizpatronen im Reaktorboden. Nach Beseitigung der Störung wird die Temperatur T_b stabil auf -5 °C gehalten. Die $50\text{ }\mu\text{L}$ Wasser auf der Alubase liegen permanent in flüssiger Phase vor. Nach 1 h und 41 min wird zwei Mal versucht den Synthesedruck p_s auf 40 bar(a) einzustellen. Mit dem vorliegenden Temperaturfeld des Reaktors fällt der Druck jedoch auf 30 bar(a) ab. Die Synthese wird trotzdem über die Anhebung der Verdampfungstemperatur auf $T_b = 30\text{ °C}$ eingeleitet. Sind die $T_b = 30\text{ °C}$ erreicht wird der Reaktordruck noch ein drittes Mal auf $p_s = 40\text{ bar(a)}$ angehoben. Nachdem sich ein Temperaturfeld im Reaktor mit höherem Niveau eingestellt hat, fällt der

Reaktordruck nicht mehr unter $p_s = 35 \text{ bar(a)}$ während des gesamten Synthesezeitraums. Nach 3 h Syntheszeit wird der Reaktordruck ein viertes und letztes Mal auf 40 bar(a) angehoben. Der mittlere Synthesedruck über den gesamten Syntheszeitraum beträgt $37,5 \text{ bar(a)}$.

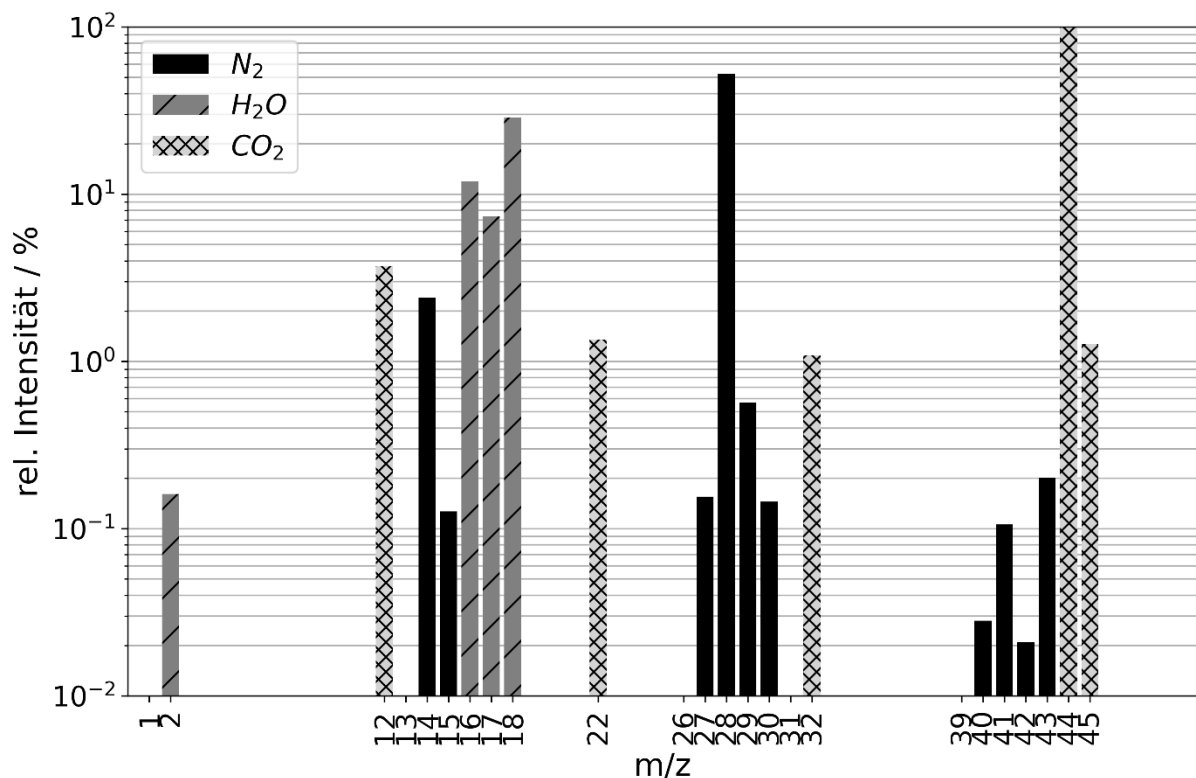


Abbildung 38: Massenspektrum Versuch Nr. 37. Das Spektrum zeigt die Zusammensetzung des freigesetzten Gasmischtes nach vollständiger Dissoziation des Gashydrats in den evakuierten Reaktor. Die Intensitäten sind auf den Basispeak der Atommasse 44 u des CO_2 Moleküls normiert. Die zwei weiteren Molekülpeaks sind 28 u für N_2 und 18 u für H_2O . Bei den anderen Peaks handelt es sich um Isotope oder Molekülfragmente. Die m/z peaks sind den Molekülen zugeordnet: N_2 in schwarz, CO_2 in hellgrau kreuzschraffiert und H_2O in dunkelgrau schraffiert. Der absolute Ionenstrom für $m/z = 44$ beträgt $IC = 4,56 \cdot 10^{-10} \text{ A}$. Die Stoffmengenanteile des Gasmischtes im Hydrat sind $X_{\text{N}_2} = 0,34$ und $X_{\text{CO}_2} = 0,66$.

Das Spektrum, Abbildung 38, zeigt die Zusammensetzung des freigesetzten Gasmischtes aus dem vollständig dissoziierten Gashydrat. Das Gashydrat wurde bei einem mittleren Synthesedruck von $37,7 \text{ bar(a)}$ und einer mittleren Synthesetemperatur von $-41,8 \text{ °C}$ synthetisiert. Aufgrund der Leckagerate kann der Synthesedruck $p_s = 40 \text{ bar(a)}$ für das niedrigste Temperatursetting der Messreihe, $T_t = -41,8 \text{ °C}$ und $T_0 = -57 \text{ °C}$ bei Betriebspunkt 3, nicht gehalten werden. Die Stoffmengenanteile für Abbildung 38, Betriebspunkt 3, sind in Tabelle 14 ersichtlich. Bei Vergleich der Stoffmengenanteile mit denen aus BP2, Tabelle 11, fällt auf, dass diese fast identisch sind. BP3 synthetisiert zwar bei einer um 10 °C tieferen Substrattemperatur allerdings wird die initiale Gashydratschicht bei einem 10 bar niedrigeren Synthesedruck gebildet. Auch während der Synthesephase sinkt der Druck auf fast $p_s = 35 \text{ bar(a)}$ und muss auf den Synthesedruck 40 bar(a) korrigiert werden. Der gemittelte Synthesedruck über den gesamten Syntheszeitraum beträgt $38,9 \text{ bar(a)}$. Für eine detaillierte Analyse des Synthesedruckverlaufs sei auf Abbildung 37 verwiesen.

Tabelle 14: Zusammensetzung des freigesetzten Gasgemisches aus dem dissoziierten Gashydrat, Versuch Nr. 37. Synthesetemperatur $T_1 = -41,5\text{ °C}$ und mittlerer Synthesedruck $p_s = 37,5\text{ bar(a)}$. Die Synthesezeit beträgt $t_{\text{syn}} = 6,5\text{ h}$.

	$X_{N_2} / -$	$X_{CO_2} / -$	$X_{H_2O} / -$
Synthesegasgemisch	0,85	0,15	
Dissoziationsgasgemisch Trocken	0,345	0,655	-
Dissoziationsgasgemisch Nass	0,266	0,507	0,227

Die Berechnung der abgeschiedenen Gasmenge und Syntheserate bleibt für Betriebspunkt 3 aus, weil die dafür notwendigen Druckverlauf-Experimente aufgrund der Leckagerate nicht durchgeführt werden. Weil die Gasmenge folglich nicht bestimmt werden kann, ist die Stoffmenge an CO_2 im Hydrat unbekannt. Der Split Faktor kann nicht berechnet werden. Die Berechnung des Separationsfaktors kann in Gleichung (14) nachvollzogen werden.

$$S.F. = \frac{n_{CO_2}^H \cdot n_{N_2}^{gas}}{n_{N_2}^H \cdot n_{CO_2}^{gas}} = \frac{0,6553 \cdot 0,8499}{0,3447 \cdot 0,1501} = 10,76 \quad (14)$$

5.3 Vorversuch Nr. 21 – Langzeitsynthese und Dissoziation ins Vakuum

Der Vorversuch Nr. 21, Abbildung 39, liefert interessante Ergebnisse für die Auswertung der Massenspektrometrie. Die Prozessführung ist jedoch in Bezug auf Synthesedauer und Verdampfungstemperatur nicht mit der Messreihe, Kapitel 5.2, vergleichbar. Außerdem wird nicht wie bei der Messreihe das gesamte Gashydrat zuerst vollständig in den evakuierten Reaktor dissoziiert und im Anschluss mit dem MS gemessen. Stattdessen, wird für 45 min ab dem Startzeitpunkt der Dissoziation ins Vakuum, der Entspannung und darauffolgenden Evakuierung des Reaktors, die Zusammensetzung des freigesetzten Gases kontinuierlich mit dem MS nachverfolgt und aufgezeichnet.

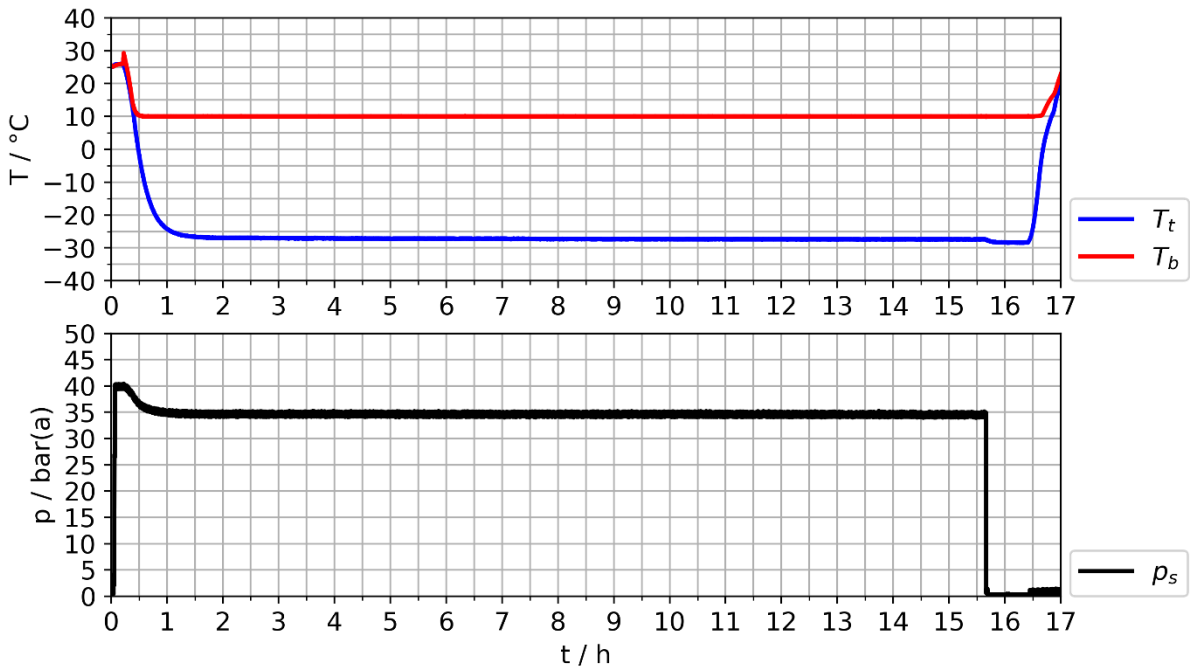


Abbildung 39: Versuch Nr. 21. Vorversuch für die Messreihe zur Evaluierung des optimalen Betriebspunktes für die CO_2 Gasphasenabscheidung. Die Synthese erfolgt über $t_{\text{syn}} = 15 \text{ h } 15 \text{ min}$ bei einem Synthesedruck von $p_s = 35 \text{ bar(a)}$. Die Synthesetemperatur am Substrat beträgt $T_t = -27 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Das Gashydrat wird direkt ins Vakuum dissoziiert und die MS-Messung erfolgt kontinuierlich und parallel zum Dissoziationsprozess für 45 min während der Selbsterhaltungsphase.

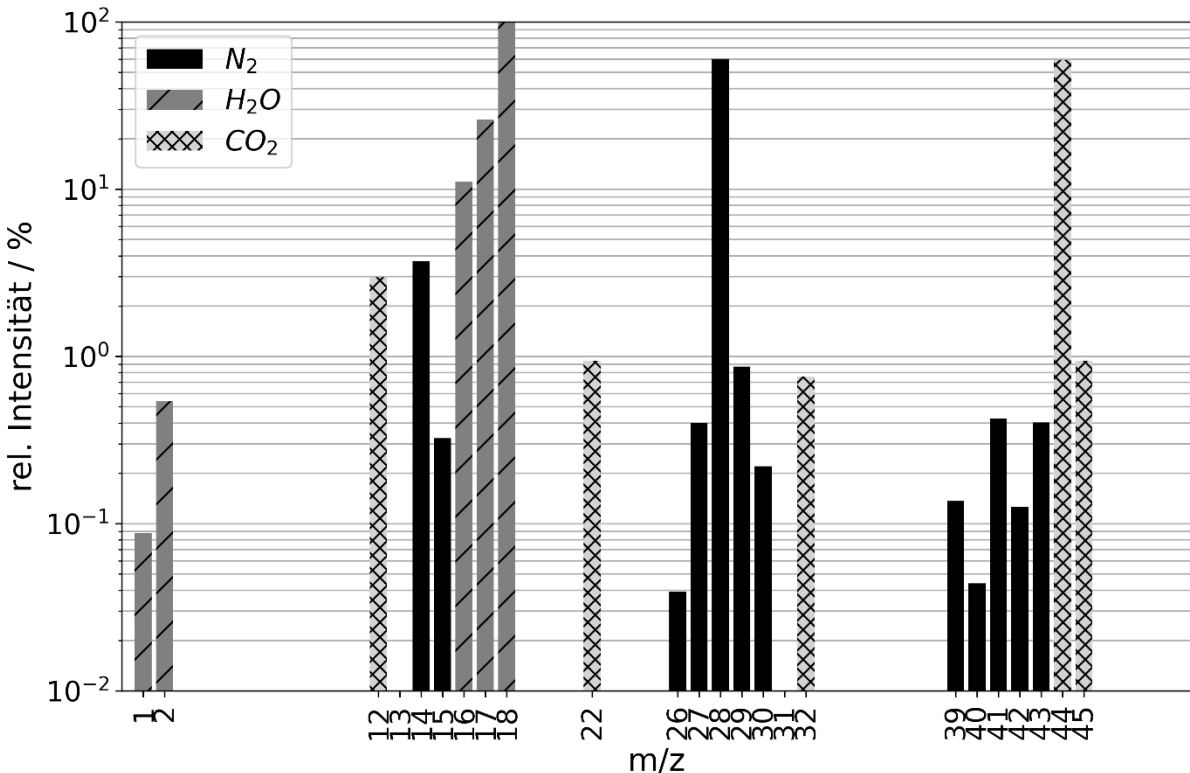


Abbildung 40: Massenspektrum Versuch Nr. 21. Das Spektrum zeigt die Zusammensetzung des freigesetzten Gasmischtes nach vollständiger Dissoziation des Gashydrats in den evakuierten Reaktor. Die Intensitäten sind auf den Basispeak der Atommasse 18u des H_2O Moleküls normiert. Die zwei weiteren Molekülpeaks sind 28 u für N_2 und 44 u für CO_2 . Bei den anderen Peaks handelt es sich um Isotope oder Molekülfragmente. Die m/z peaks sind den Molekülen zugeordnet: N_2 in schwarz, CO_2 in hellgrau kreuzschraffiert und H_2O in dunkelgrau schraffiert.

Der gemittelte absolute Ionenstrom für $m/z = 18$ beträgt $IC = 2,8 \cdot 10^{-10}$ A. Die Stoffmengenanteile des Gasgemisches im Hydrat sind $X_{N_2} = 0,51$ und $X_{CO_2} = 0,49$.

Ein Teil des Wassers im Reaktor ist aufgrund der niedrigen Verdampfungstemperatur $T_b = 10^\circ\text{C}$ auf der Alubase am Reaktorboden in fester Phase verblieben. Die Synthesetemperatur von $T_t = -27^\circ\text{C}$ gilt somit nur für den Anteil des synthetisierten Hydrates am Substrat. Im Vergleich zu allen bisherigen MS-Messungen ist der Anteil an H_2O doppelt so hoch, vgl. Tabelle 15 mit Tabelle 14, Tabelle 11 und Tabelle 7. Auch das Massenspektrum für Versuch Nr. 21, Abbildung 40, ist das einzige, bei welchem auf H_2O mit der Atommasse 18 normiert wird. Daraus kann geschlussfolgert werden, dass es sich bei der festen Phase auf der Alubase sehr wahrscheinlich um Eis handelt, weil der Stoffmengenanteil an H_2O überwiegt. Sprich, nur ein Teil des Wassers wurde zu Gashydrat am Substrat mit der Zusammensetzung $X_{N_2} = 0,51$ und $X_{CO_2} = 0,49$ und der andere Teil liegt vor der Dissoziation als Eis auf der Alubase vor. Das Ergebnis der MS-Messung wird somit als repräsentativ für die Synthesebedingungen gewertet und in den im nächsten Kapitel folgenden Vergleich mitaufgenommen. Die Berechnung S.F. ist in Gleichung (15) nachvollziehbar.

Tabelle 15: Zusammensetzung des freigesetzten Gasgemisches aus dem dissoziierten Gashydrat, Versuch Nr. 21. Synthesetemperatur $T_t = -27^\circ\text{C}$ und Synthesedruck $p_s = 35$ bar(a). Die Synthesezeit beträgt $t_{\text{syn}} = 15$ h 15 min.

Gas / Stoffmenge	$X_{N_2} / -$	$X_{CO_2} / -$	$X_{H_2O} / -$
Synthesegasgemisch	0,85	0,15	
Dissoziationsgasgemisch Trocken	0,507	0,493	-
Dissoziationsgasgemisch Nass	0,248	0,241	0,511

$$S.F. = \frac{n_{CO_2}^H \cdot n_{N_2}^{gas}}{n_{N_2}^H \cdot n_{CO_2}^{gas}} = \frac{0,4934 \cdot 0,8499}{0,5066 \cdot 0,1501} = 5,51 \quad (15)$$

6 Zusammenfassung der Ergebnisse

In chronologischer Reihenfolge werden zuerst die MS-Ergebnisse zusammengefasst und gegenübergestellt. Mit den Resultaten wird die abgeschiedene CO₂ Menge, die Hydratkapazität und Abscheiderate berechnet. Mit den Ergebnissen kann der optimale Betriebspunkt der CO₂ Gasphasenabscheidung für den Bereich der Temperaturvariation bestimmt werden. Im letzten Kapitel werden die Erkenntnisse aus der Zeitrafferfotografie bezüglich der Synthese- und Dissoziationsdynamik diskutiert und die Induktionszeit bestimmt.

6.1 MS-Ergebnisse

Die Ergebnisse der MS-Messungen der Messreihe, 5.2, der Referenzmessung am Flaschengas und auch die Ergebnisse aus dem Vorversuch Nr. 21, der Langzeitsynthese sind auf Abbildung 41 und Tabelle 16 gegenübergestellt. Die Angaben zu den Synthesebedingungen, unter denen das Gashydrat formiert wurde, sind jeweils über den Synthesezeitraum gemittelt. Für den detaillierten Verlauf der Prozessgrößen sei auf das jeweilige Prozessdiagramm des entsprechenden Betriebspunktes verwiesen.

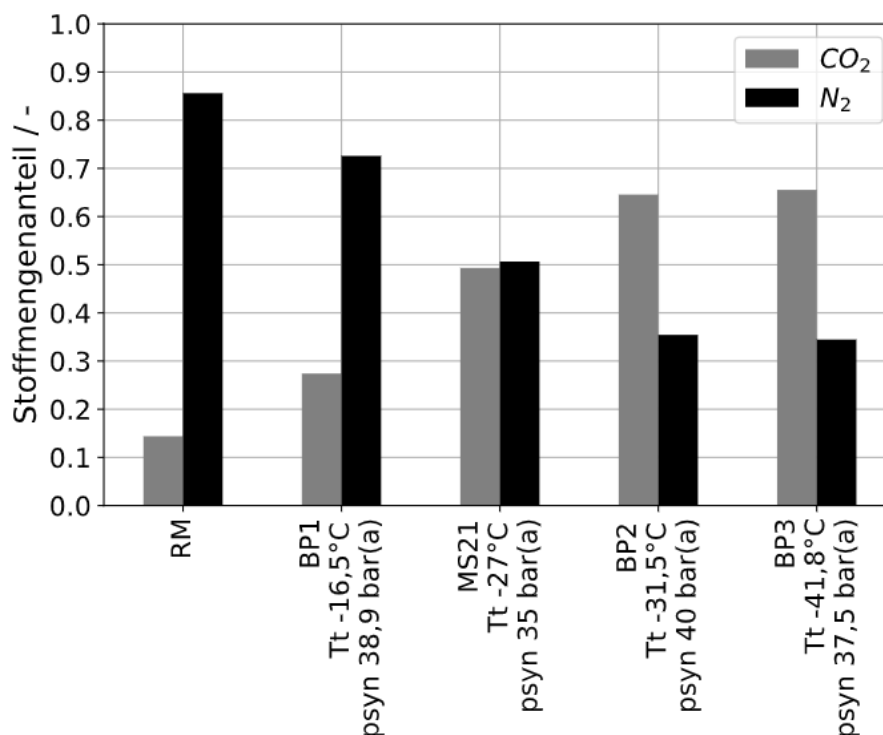


Abbildung 41: Gegenüberstellung der MS Messergebnisse sortiert nach der Synthesetemperatur T_t . Dargestellt sind die Stoffmengenanteile des freigesetzten Gasgemisches aus dem Gashydrat nach Dissoziation beziehungsweise für RM die Zusammensetzung des Flaschengases. Von links nach rechts: RM ist die Referenzmessung des Flaschengases. BP1 ist die MS-Messung für Betriebspunkt 1. MS21 ist die MS-Messung für den Vorversuch der Langzeitsynthese Nr. 21. BP2 steht für Betriebspunkt 2 und BP3 für Betriebspunkt 3 mit entsprechenden Synthesebedingungen.

Für die Referenzmessung RM des Flaschengases sind keine Synthesebedingungen angegeben, weil das Flaschengas ohne Syntheseschritt direkt und bei Raumtemperatur über den gespülten Reaktor zum MS für die Messung geleitet wird. Das Balkendiagramm, Abbildung 41, zeigt den deutlichen Trend, dass mit sinkender Synthesetemperatur T_t am Substrat der CO_2 Stoffmengenanteil im Hydrat ansteigt. Konsequenterweise zeigen die schwarzen Balken, dass der N_2 Stoffmengenanteil im Hydrat mit sinkender Synthesetemperatur T_t fällt. Der Trendrichtung folgend, könnte für BP3 ein höherer CO_2 Stoffmengenanteil als für BP2 erwartet werden. Es ist jedoch zu beachten, dass BP3 einen geringeren Synthesedruck als BP2 aufweist. Weiters handelt es sich bei den Synthesebedingungen um gemittelte Werte. Die initiale Hydratschicht wird für BP3 bei nur knapp über 30 bar(a) gebildet. Die Leckagerate ist bei einer BP3 Klimaschranktemperatur von $T_0 = -57\text{ °C}$ zu hoch, um einen konstanten Reaktordruck von $p_s = 40\text{ bar(a)}$ aufrecht zu erhalten, siehe Prozessdiagramm Abbildung 37. Die Gegenüberstellung auf Abbildung 41 zeigt, eine selektive CO_2 Abscheidung ist durch die CO_2 Gasphasenabscheidung möglich und tiefere Synthesetemperaturen begründen einen größeren CO_2 Stoffmengenanteil im Gashydrat. Diese Beobachtung deckt sich mit den berechneten Abscheidemengen von CO_2 und einer steigenden CO_2 Abscheiderate bei sinkender Synthesetemperatur.

Tabelle 16: Gegenüberstellung MS Messergebnisse in Tabellenform. X_n sind die Stoffmengenanteile im nassen Gas, X_t die Stoffmengenanteile des trockenen Gases. T_t ist die Substrattemperatur während der Hydratformation im Syntheseschritt und p_s der gemittelte absolute Synthesedruck im Reaktor. Die Stoffmengenanteile widerspiegeln die Zusammensetzung des freigesetzten Gasgemisches aus dem dissoziierten Gashydrat beziehungsweise die Zusammensetzung des Flaschengases der Referenzmessung.

	$T_t /$ $^{\circ}\text{C}$	$p_s /$ bar(a)	$t_{\text{syn}} /$ h	$X_n \text{ N}_2 /$ -	$X_n \text{ CO}_2$ /-	$X_n \text{ H}_2\text{O}$ /-	$X_t \text{ N}_2 /$ -	$X_t \text{ CO}_2 /$ -
RM-Mittelwert	-	-	-	-	-	-	0,8564	0,1436
BP1, Nr. 31	- 16,5	38,9	6,5	0,533	0,201	0,266	0,726	0,274
MS21	- 27	35	15,25	0,248	0,241	0,511	0,507	0,493
BP2, Nr. 33	- 31,5	40	6,07	0,27	0,491	0,239	0,354	0,646
BP3, Nr. 37	- 41,8	37,5	7,33	0,266	0,507	0,227	0,345	0,655

In Tabelle 16 sind die MS-Ergebnisse aller drei Betriebspunkte inklusive Versuch Nr. 21 zusammengefasst und den Synthesebedingungen gegenübergestellt. Die Stoffmengenanteile für das freigesetzte Gasgemisch inklusive Wasserdampfanteil sind in den Spalten X_n abzulesen. Die Zusammensetzung des trockenen Gasgemisches ist durch die Stoffmengenanteile $X_t \text{ N}_2$ und $X_t \text{ CO}_2$ beschrieben. Die Stoffmengenanteile des trockenen freigesetzten Gasgemisches, X_t , entsprechen konsequenterweise auch der Zusammensetzung des abgeschiedenen Gases im Gashydrat. Das bedeutet je höher der $X_t \text{ CO}_2$ Anteil, desto selektiver wird über die CO_2 Gasphasenabscheidung auch das CO_2 anstatt des N_2 in die Kavitäten des Gashydrats eingelagert. Es zeigt sich deutlich, dass eine tiefere Synthesetemperatur T_t zu einer selektiveren CO_2 Abscheidung führt. An dieser Stelle ist darauf hinzuweisen, dass die Synthesebedingungen über die Synthesedauer gemittelt sind. Vor allem für BP3 liegt der Synthesedruck gerade während der Bildung der initialen Hydratschicht nur knapp über $p_s = 30\text{ bar(a)}$ und fällt

über den Synthesezeitraum auf knapp 35 bar(a) ab. Das N_2 zu CO_2 Stoffmengenverhältnis für BP2 und BP3 ist fast das gleiche trotz $\sim 10^\circ C$ tieferer BP3 Synthesetemperatur. Dem Trend selektiverer CO_2 Abscheidung bei tieferer Temperatur folgend, könnte ein höherer CO_2 Stoffmengenanteil erwartet werden. Der geringere mittlere BP3 Synthesedruck und vor allem die Druckeinbrüche aufgrund der Reaktorleckage über den Synthesezeitraum sind eine mögliche Ursache für den im Vergleich gering erscheinenden BP3 Stoffmengenanteil $X_t CO_2 = 0,655$. Für eine gründliche Interpretation der MS-Ergebnisse, Tabelle 7 und Abbildung 41, sollten deshalb immer die Prozessdiagramme des entsprechenden Syntheseschrittes mitberücksichtigt werden, Abbildung 31, Abbildung 35, Abbildung 37 und Abbildung 39. Auffallend ist auch der hohe Anteil an $X_n H_2O = 0,511$ für MS21. Während der Langzeitsynthese MS21 ist aufgrund der niedrigeren Verdampfungstemperatur $T_b = 10^\circ C$ und der vorherrschenden festen H_2O Phase auf der Alubase davon auszugehen, dass der nicht verdampfte Anteil an H_2O auf der Alubase am Ende der Synthesephase als Eis vorliegt. Die Stoffmenge an H_2O im Eis steht nicht für die Synthese des Gashydrats am Substrat zur Verfügung. Folglich kann weniger Gasgemisch durch das Gashydrat abgeschieden werden. Das bedingt geringere Stoffmengenanteile des Gasgemisches $X_n N_2 = 0,248$ und $X_n CO_2 = 0,241$ im Verhältnis zu $X_n H_2O = 0,511$ für das Experiment MS21.

Zusammenfassend deuten die MS-Ergebnisse bei vergleichbarem Synthesedruck auf eine effizientere CO_2 Abscheidung durch tiefere Synthesetemperaturen hin. Im Synthesetemperaturbereich $-41,8^\circ C < T_t < -16,5^\circ C$ wird der größte CO_2 Stoffmengenanteil $X_t CO_2 = 0,655$ bei $T_t = -41,8^\circ C$ erzielt. Die höchste Hydratkapazität, die Abscheiderate und die Performance Faktoren lassen ebenso auf einen optimaleren Betriebspunkt der CO_2 Gasphasenabscheidung bei tieferem Synthesetemperaturniveau T_t schließen. Die Zusammenfassung und der Vergleich dieser Ergebnisse mit dem aktuellen Stand der Forschung und anderen Hydratsynthesetechniken ist Inhalt des nächsten Kapitels.

6.2 Performancefaktoren, Abscheideraten und Hydratkapazität

Aus den erzielten MS-Ergebnissen können die Performancefaktoren für die MS-Experimente berechnet werden. Kombiniert mit den Synthese- und Dissoziationsexperimenten, die bei gleichem Synthesedruck und gleicher Synthesetemperatur wie die komplementären MS-Experimente durchgeführt werden, kann die Kapazität des Gashydrats und die Abscheiderate für jeden Betriebspunkt bestimmt werden. Über die Analyse des Dissoziationsdruckverlaufes wird die gespeicherte Gasmenge bestimmt. Anhand der MS-Ergebnisse ist die Zusammensetzung des freigesetzten Gasgemisches bekannt. Die Gegenüberstellung dieser Ergebnisse lässt die Bestimmung des optimalen Betriebspunktes für die CO_2 Gasphasenabscheidung für den Synthesetemperaturbereich $-41,8^\circ C < T_t < -16,5^\circ C$ und einem Synthesedruck von $p_s = 40$ bar(a), bei welchem die CO_2 Abscheidemenge maximal ist, zu.

Tabelle 17: Zusammenfassung ausgewählter Ergebnisse aller Versuche inklusive der Synthsetemperaturvariation zur Bestimmung des optimalen Betriebspunktes für die CO₂ Gasphasenabscheidung. Die Ergebnisse der Temperaturvariation sind in den Spalten Betriebspunkt BP1 bis BP3 zu finden. Zur gesamthaften Darstellung aller relevanten Ergebnisse sind auch die Teilergebnisse aus der Zeitrafferfotografie, Nr. 18 und der Langzeitsynthese MS21 dargestellt. Für BP3 kann nur das MS-Experiment durchgeführt werden. Die hohe Leckagerate aufgrund der tiefen Temperatur ermöglicht keine stabile Prozessführung für das Dissoziationsdruckverlauf Experiment. Die berechnete Abscheiderate und Kapazität des Gashydrates sind für BP1 und BP2 ersichtlich. Die Induktionszeit t_{ind} kann nur durch die Zeitrafferfotografie, Versuch Nr. 18, bestimmt werden.

Versuch Nr. / BP	31 / BP1	33 / BP2	37 / BP3	MS21	18
$T_t / ^\circ\text{C}$	- 16,5	- 31,5	- 41,8	- 27	- 22,8
$p_s / \text{bar(a)}$	38,9	40	37,5	35	41,8
$X_{\text{CO}_2\text{-H}}$	0,274	0,646	0,655	0,493	-
$X_{\text{CO}_2\text{-g}} \text{ MIN/MAX}$	0,1367/0,1525	0,1374/0,1523	-	-	-
S.F. Separationsf.	2,14	10,31	10,76	5,51	-
S.Fr Splitf.	0,007	0,03			
$p_d / \text{mbar(g)}, t = 60 \text{ min}^*$	120,7	268,1	-	-	121,8
$m_{\text{CO}_2\text{-H}} / \text{mg}^*$	1,62	7,1739	-	-	
$m_{\text{N}_2\text{-H}} / \text{mg}^*$	2,7298	2,506			
$R_{\text{CO}_2} / \text{mg h}^{-1}^*$	0,27	0,93	-	-	-
$R_{\text{ges}} / \text{mg h}^{-1}^*$	0,73	1,25	-	-	-
H_{real}	20,67	10,99	-		-
t_{ind} / min	-	-	-	-	27

* Für die Berechnung der Kapazität und Abscheiderate der Betriebspunkte BP1 und BP2 sind jeweils die komplementären Massenspektrometrie- und Dissoziationsdruckverlauf Experimente zu kombinieren. Für BP1 Versuch Nr. 30 und Nr. 31, für BP2 Versuch Nr. 33 und Nr. 34.

Synthesebedingungen, Performancefaktoren, Abscheiderate und die Kapazität des Gashydrates sind in Tabelle 17 für die Versuche gegenübergestellt. T_t und p_s zeigen die Synthesebedingungen. Versuch Nr.37, Betriebspunkt 3, hat die tiefste Synthsetemperatur $T_t = - 41,8 ^\circ\text{C}$. Mit der tiefsten Synthsetemperatur geht der höchste CO₂ Stoffmengenanteil im Gashydrat einher $X_{\text{CO}_2\text{-H}} = 0,655$. Für BP1 und BP2 kann sowohl das MS-Experiment als auch die Analyse des Dissoziationsdruckverlaufes stabil durchgeführt werden. Aus einer Extremwertbetrachtung kann die Zusammensetzung des Synthesegasgemisches nach erfolgter Synthese berechnet werden. Der minimale beziehungsweise maximale CO₂ Stoffmengenanteil im Synthesegasgemisch nach abgeschlossener Synthese ist in Zeile $X_{\text{CO}_2\text{-g}} \text{ MIN/MAX}$ ersichtlich. Der Einfluss der Hydratformation auf die Zusammensetzung des Synthesegasgemisches ist aus prozessdesigntechnischen Gründen marginal. Die Hydratsynthesetechnik des Reaktorsetups ist der Kategorie Gasüberschuss zuzuordnen, Abbildung 14. Die CO₂ Abscheidung aus dem Synthesegasgemisch ist durch die 50 mg H₂O, die für die Hydratformation zur Verfügung stehen, begrenzt. Interessant zu vergleichen sind die Performancefaktoren. Genauer der Separationsfaktor S.F. und der Splitfaktor S.Fr., definiert in Gleichung (7) und (8). Die Ergebnisse decken sich mit den CO₂ Stoffmengenanteilen im Hydrat. Eine tiefere Synthsetemperatur führt zu höheren, besseren Performancefaktoren. BP3 mit $T_t = - 41,5 ^\circ\text{C}$ hat einen S.F. = 10,76. Die Ergebnisse für BP2 liegen nur knapp darunter S.F. = 10,31 und S.Fr. = 0,03 trotz einer $\sim 10 ^\circ\text{C}$ höheren Synthsetemperatur $T_t = - 31,5$. Hier sei nochmal darauf

verwiesen, dass es sich um gemittelte Synthesewerte handelt. Für BP3, Versuch Nr. 37, tritt bereits eine hohe Leckagerate auf und der Synthesedruck muss mehrmals auf 40 bar(a) korrigiert werden. Die initiale Hydratschicht bildet sich bei nur knapp über $p_s = 30$ bar(a). Für Details sollen die Prozessdiagramme für BP2 und BP3 verglichen werden. Der CO_2 Stoffmengenanteil im Hydrat $X_{\text{CO}_2, \text{H}}$ und die Performancefaktoren S.F. und S.Fr. zeigen beide einen deutlichen Trend. Eine tiefere Synthesetemperatur führt zu einer effizienteren CO_2 Gasphasenabscheidung. BP3 ist mit $T_t = -41,8$ °C der optimale Betriebspunkt im Bereich der Temperaturvariation $-41,8$ °C $< T_t < -16,5$ °C. Die Separationsfaktoren sind auf Abbildung 42 ergänzend grafisch dargestellt.

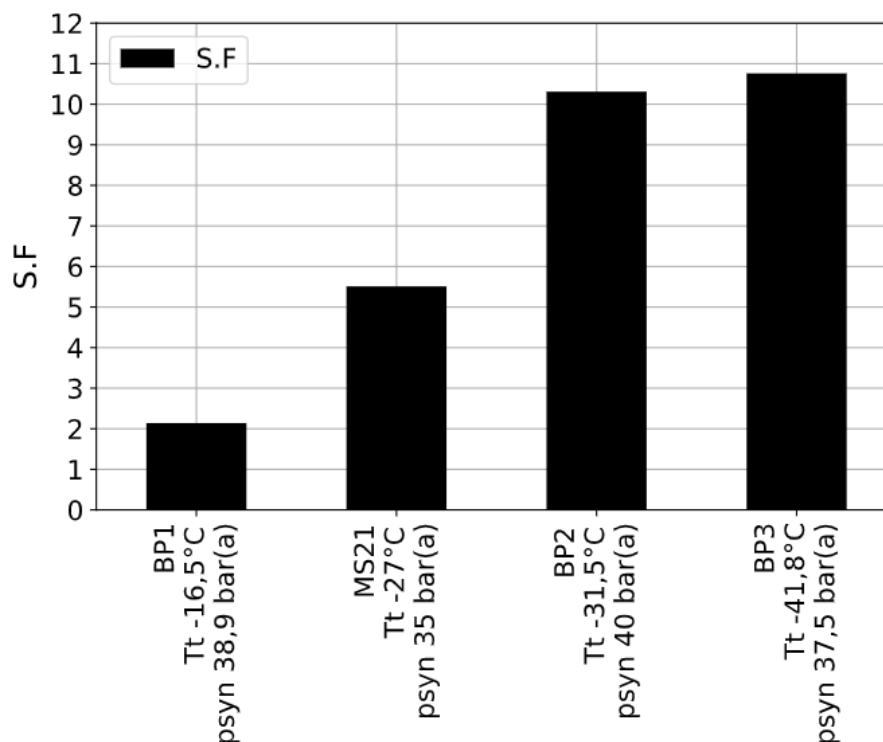


Abbildung 42: Darstellung der Performancefaktoren S.F für die Temperaturvariation BP1 bis BP3 inklusive des Langzeitsyntheserversuchs MS21. Der Separationsfaktor S.F ist ein Maß für die Selektivität der CO_2 Gasphasenabscheidung. Es ist ein klarer Trend erkennbar. Eine tiefere Synthesetemperatur führt zu höheren Performancefaktoren. Die CO_2 Abscheidung ist bei tieferen Synthesetemperaturen selektiver und effizienter. Der optimale Betriebspunkt der CO_2 Gasphasenabscheidung im Bereich der Temperaturvariation ist BP3.

In Tabelle 18 ist die Abscheiderate, die Gashydratkapazität und das molare H_2O zu $\text{CO}_2 + \text{N}_2$ Verhältnis des Gashydrates für die Temperaturvariation zusammengefasst. Aufgrund von Reaktorleckagen sind nur für BP1 und BP2 plausible Ergebnisse für die Berechnung verfügbar. Der Dissoziationsdruck p_d steigt innerhalb der ersten 60 min aufgrund des sich freisetzenden Gasgemisches aus dem dissoziierenden Gashydrat, siehe beispielsweise Abbildung 30, weil der Synthesedruck im Reaktor zu Beginn der Dissoziationsphase auf Atmosphäre entspannt wird. Folglich liegt der thermodynamische Reaktorzustand nicht mehr in der stabilen Gashydratphase. Die Synthesetemperatur wird für die ersten 60 min konstant gehalten. Der Dissoziationsdruckverlauf der ersten 60 min korreliert konsequenterweise mit der Menge an sich freisetzendem Gastgasgemisch aus dem Gashydrat. Ein höherer p_d bedingt mehr freigesetztes

Gastgasgemisch. Der Druckanstieg für BP2 ist mit $p_d = 268 \text{ mbar(g)}$ nach 60 min mehr als doppelt so hoch wie für BP1 mit $p_d = 120,7 \text{ mbar(g)}$ nach 60 min, siehe Abbildung 43.

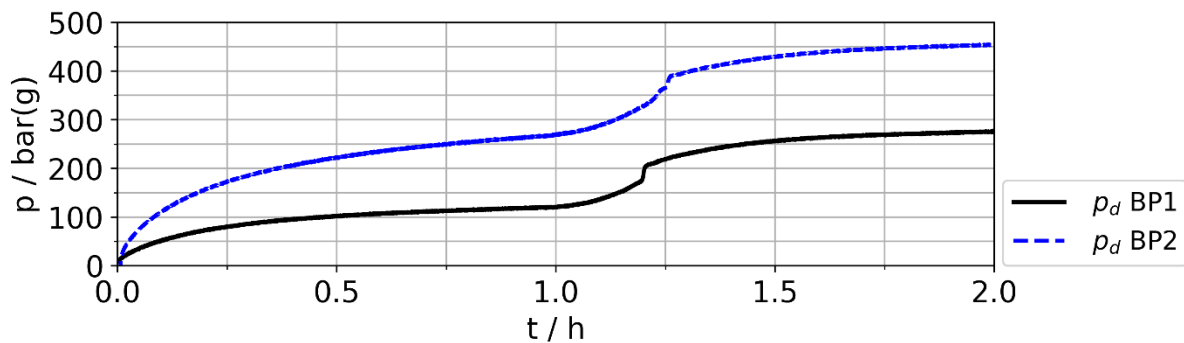


Abbildung 43: Vergleich der Dissoziationsdruckkurve für BP1 in schwarzer Volllinie und BP2 in blauer Strichlinie. Die Dissoziationsdruckkurve startet direkt nach der Entspannung des Reaktors auf Atmosphäre nach abgeschlossener Synthesephase zum Zeitpunkt $t = 0 \text{ h}$. Die ersten 60 min wird der Reaktor konstant auf Synthesetemperaturniveau gehalten. Der Druckanstieg resultiert aus dem dissoziierenden Gashydrat und der daraus freigesetzten Gasmenge. BP1 Synthesebedingungen $p_s = 38,9 \text{ bar(a)}$ und $T_t = -16,5 \text{ }^\circ\text{C}$, BP2 Synthesebedingungen $p_s = 40 \text{ bar(a)}$ und $T_t = -31,5 \text{ }^\circ\text{C}$.

Über die mit dem Massenspektrometer bestimmte Zusammensetzung und dem Partialdruck des freigesetzten Gasgemisches wird die freigesetzte Gasmasse aus dem Gashydrat $m_{\text{CO}_2\text{-H}}$ bestimmt. Die freigesetzte beziehungsweise gespeicherte CO_2 Gasmasse des Gashydrats beträgt $m_{\text{CO}_2\text{-H}} = 7,1739 \text{ mg}$ für BP2 und $m_{\text{CO}_2\text{-H}} = 1,62 \text{ mg}$ für BP1. Ein hoher CO_2 Stoffmengenanteil $X_{\text{CO}_2\text{-H}}$ korreliert mit mehr freigesetzter Gasmenge und konsequenterweise mit einer größeren CO_2 Gasmasse. Das heißt, die fast doppelt so tiefe Synthesetemperatur $T_t = -31,5 \text{ }^\circ\text{C}$ von BP2 im Vergleich zu BP1 führt zu einer selektiveren CO_2 Abscheidung, wodurch sich die abgeschiedene CO_2 Gasmasse und deren Abscheiderate erhöht. Kohärent zu den bisherigen Ergebnissen begünstigt eine tiefere Synthesetemperatur die CO_2 Gasphasenabscheidung. Die CO_2 spezifische Abscheiderate hat sich von BP1 zu BP2 verdreifacht, $R_{\text{CO}_2} = 0,93 \text{ mg h}^{-1}$. Die Abscheiderate für das gesamte Gasgemisch, inklusive N_2 , ist von BP1 $R_{\text{ges}} = 0,73 \text{ mg h}^{-1}$ auf BP2 $R_{\text{ges}} = 1,25 \text{ mg h}^{-1}$ gestiegen.

Tabelle 18: Abscheideraten, Gashydratkapazität und reales molares H_2O zu $\text{CO}_2 + \text{N}_2$ Verhältnis für die Temperaturvariation.

Versuch Nr. / BP	31 / BP1	33 / BP2	37 / BP3
$T_t / ^\circ\text{C}$	- 16,5	- 31,5	- 41,8
$p_s / \text{bar(a)}$	38,9	40	37,5
$X_{\text{CO}_2\text{-H}}$	0,274	0,646	0,655
$p_d / \text{mbar(g)}, t = 60 \text{ min} *$	120,7	268,1	-
$m_{\text{CO}_2\text{-H}} / \text{mg} *$	1,62	7,1739	-
$R_{\text{CO}_2} / \text{mg h}^{-1} *$	0,27	0,93	-
$R_{\text{ges}} / \text{mg h}^{-1} *$	0,73	1,25	-
H_{real}	20,67	10,99	-

* Für die Berechnung der Kapazität und Abscheiderate der Betriebspunkte BP1 und BP2 sind jeweils die komplementären Massenspektrometrie- und Dissoziationsdruckverlauf Experimente zu kombinieren. Für BP1 Versuch Nr. 30 und Nr. 31, für BP2 Versuch Nr. 33 und Nr. 34.

Die aufgegebene Wassermenge für die Gashydratsynthese ist mit $m_{\text{H}_2\text{O}} = 50 \text{ mg}$ bekannt. Durch die Bestimmung der freigesetzten Gasmasse an CO_2 und N_2 aus dem dissoziierten Gashydrat kann das molare Wasser zu Gastgasgemisch Verhältnis beziehungsweise molares H_2O zu $\text{CO}_2 + \text{N}_2$ Verhältnis H_{real} des Gashydrats berechnet werden. Bei Reduktion der Synthesetemperatur von $T_t = -16,5 \text{ °C}$ auf $T_t = -31,5 \text{ °C}$ halbiert sich H_{real} von $H_{\text{real}} = 20,67$ auf $H_{\text{real}} = 10,99$. Bei der tieferen Synthesetemperatur $T_t = -31,5 \text{ °C}$ von BP2 ist wesentlich mehr Gas gespeichert, p_d nach $t = 60 \text{ min} = 268,1 \text{ mbar(g)}$ und $m_{\text{CO}_2\text{-H}} = 7,1739 \text{ mg}$, und die CO_2 spezifische Abscheiderate $R_{\text{CO}_2} = 0,93 \text{ mg h}^{-1}$ hat sich im Vergleich zu BP1 verdreifacht.

An dieser Stelle soll vermerkt sein, dass im Rahmen dieser Arbeit und der Vorversuche möglichst viele unterschiedliche Betriebspunkte und Prozessführungen der CO_2 Gasphasenabscheidung untersucht wurden. Die statistische Wiederholung der Experimente für die Temperaturvariation bleibt dadurch aus. Nichtsdestotrotz sind die Ergebnisse plausibel und es zeichnet sich ein klarer Trend hin zu einer effizienteren und selektiveren CO_2 Gasphasenabscheidung in den Ergebnissen ab. Auf die Performancefaktoren und den CO_2 Stoffmengenanteil reduziert ist BP3 mit der tiefsten Synthesetemperatur $T_t = -41,8 \text{ °C}$ der optimale Betriebspunkt im Bereich der Temperaturvariation, siehe Abbildung 42 und Tabelle 17. Werden nur BP1 und BP2 miteinander verglichen, für welche auch die gesamten Berechnungen vorliegen, ist BP2 mit der vergleichsweise tieferen Synthesetemperatur $T_t = -31,5 \text{ °C}$ der optimale Betriebspunkt.

6.3 Ergebnisse im Quervergleich zu anderen Reaktortypen und Hydratsynthesetechniken

In Tabelle 1 sind relevante Studienergebnisse zu hbCC-Verfahren aus einem CO₂ + N₂ Gasgemisch vergleichbarer Zusammensetzung zusammengefasst, um diese mit den Ergebnissen dieser Arbeit gegenüberzustellen. Tabelle 1 wird mit den Ergebnissen dieser Arbeit ergänzt und ist für einen Quervergleich in Tabelle 19 dargestellt. Für Details zu den Studien sei auf Kapitel 2.2.3.2 verwiesen.

Tabelle 19: Gegenüberstellung der Synthesebedingungen, Stoffmengenanteile und Performancefaktoren dieser Arbeit mit ausgewählten Studien [41] zu hbCC-Verfahren aus einem CO₂ + N₂ Synthesegasgemisch vergleichbarer Zusammensetzung. a) bis e) sind die Ergebnisse aus den Studien. BP1 bis BP3 sind die Ergebnisse aus der Temperaturvariation zur Bestimmung des optimalen Betriebspunktes und in Spalte MS21 sind die Ergebnisse aus der Langzeitsynthese ersichtlich.

Ver-such	a)	b)	c)	d)	e)	BP1	MS21	BP2	BP3
Reak-tor	Rühr-kes-sel	Rühr-kes-sel	Fest-bett	Fest-bett	Rührkes-sel	Gas-phase PTE	Gas-phase PTE	Gas-phase PTE	Gas-phase PTE
X _{CO₂_i} / X _{N₂_i} / X _{SO₂_i}	0,169 / 0,831 /-	0,169 / 0,831 /-	0,17 / 0,83 /-	0,17 / 0,82 / 0,01	0,17 / 0,83 / -	0,1501 / 0,8499 / -	0,1501 / 0,8499 /-	0,1501 / 0,8499 / -	0,1501 / 0,8499 /-
Pro-motor	-	1 mol % THF	-	-	1 mol % TBANO ₃ *	-	-	-	-
T _t / °C	0,55	0,55	0,55	0,55	1 / 2	- 16,5	- 22,5	- 31,5	- 41,8
p _s / MPa	9 / 10 / 11	1,5	10	9,6	2,5 / 3,3 / 4	3,89	3,5	4	3,75
t _{ind} ** / min	10,3 - 1063,	< 1	43 – 86	10 – 19	2,5 – 22	-	-	-	-
X _{CO₂_H} / -	0,551 - 0,573		0,46	0,43	0,61 – 0,64	0,27	0,493	0,646	0,655
X _{CO₂_g} / -	0,097 - 0,109	0,104			0,079 – 0,081	0,1367* - 0,1525*		0,1374 *_ 0,1523*	
S.Fr / -	0,367 - 0,421		0,04	0,09	0,65 – 0,67	0,007		0,03	
S.F. / -	5,3 – 13,2		4	13	14,5 – 15,5	2,14	5,51	10,31	10,76

*Theoretische MIN/MAX Werte des Synthesegasgemisches nach abgeschlossener Synthese ermittelt durch die Grenzwertberechnung mittels idealem molarem H₂O zu Gastgas Verhältnis. ** Werte für frisches Wasser je Experiment für den Ausschluss eines etwaigen Memoryeffekts.

Die hbCC-Verfahren aus den Studien [41] werden entweder im Rührkessel oder einem Festbettreaktor bei Wasserüberschuss durchgeführt. Das PTE-Setup dieser Arbeit scheidet das CO₂ über die Gasphasenabscheidung und einem Gasüberschuss im Reaktor ab. Die Zusammensetzung des initialen Synthesegasgemisches X_i ist in der zweiten Zeile ersichtlich und ist vergleichbar. Für Studie d) ist zu beachten, dass der Stoffmengenanteil $X_{\text{SO}_2} = 0,01$ im Vergleich zu Studie e) wie ein Promotor wirkt. Allgemein ist hervorzuheben, dass alle Syntheseverfahren aus den Studien über 0 °C Gashydrat synthetisieren. Der Synthesedruck liegt zwischen $1,5 \text{ MPa} < p_s < 11 \text{ MPa}$. Der maximale Synthesedruck in dieser Arbeit liegt für das Experiment Nr. 34 designbedingt bei 4,27 MPa. Interessant mit den Ergebnissen dieser Arbeit zu vergleichen sind die Studienergebnisse a) und c), weil diese ohne Promotor synthetisieren. Der dafür notwendige Synthesedruck ohne Promotor ist bei der Synthesetemperatur von $T_t = 0,55^\circ\text{C}$ mehr als doppelt so hoch wie für das PTE-Verfahren mit Synthesetemperaturen $T_t < -16,5^\circ\text{C}$. Der CO₂ Stoffmengenanteil im Gashydrat ist für BP3 mit $X_{\text{CO}_2\text{-H}} = 0,655$ am höchsten. Auch bei einer moderaten Synthesetemperatur von MS21 $T_t = -22,5^\circ\text{C}$ wird mit $p_s = 3,5 \text{ MPa}$ ein höherer $X_{\text{CO}_2\text{-H}} = 0,493$ erzielt als für c) und d) mit wesentlich höherem Synthesedruck $p_s > 90 \text{ MPa}$. Betreffend die Zusammensetzung des Synthesegasgemisches nach abgeschlossener Synthese $X_{\text{CO}_2\text{-g}}$ liegen die berechneten PTE-Ergebnisse wesentlich unter dem Niveau der Studien. Das liegt am Unterschied der Hydratsynthesetechnik. Die abgeschiedene CO₂ Menge ist durch die 50 mg H₂O im PTE-Reaktor begrenzt. Es wird mit Gasüberschuss synthetisiert. Aus demselben Grund ist der Split Faktor S.Fr. vergleichsweise gering. Für BP1 beträgt der S.Fr. = 0,007 und für BP2 S.Fr. = 0,03. Die Ausbeute ist also wesentlich geringer, weil diese unter anderem begrenzt ist durch die verfügbare Wassermenge und der Prozessführung mit Gasüberschuss. Außer BP1 liegen alle Separationsfaktoren der PTE über dem S.F der Festbettreaktorsynthese ohne Promotor c). Die Selektivität der CO₂ Gasphasenabscheidung durch PTE bei $T_t = -22,5^\circ\text{C}$ ist bei Vergleich mit den Studienergebnissen ohne Promotor, a) und c), in derselben Größenordnung $4 < \text{S.F.} < 5,51$ und weist einen wesentlich geringeren Synthesedruck $p_s = 3,5 \text{ MPa} \ll 9 \text{ MPa}$ auf. Der Separationsfaktor für den optimalen PTE Betriebspunkt BP3 liegt mit S.F. = 10,76 nur knapp unter dem maximalen S.F. = 13,2 aus den Studien ohne Promotor, a), und S.F. = 15,5 mit Promotor, d). Vor dem Hintergrund der aktuellen Literatur weist die CO₂ Gasphasenabscheidung durch PTE eine konkurrenzfähige Selektivität im Vergleich zu den hbCC-Verfahren ohne Promotor auf. Durch die Reduktion der Synthesetemperatur unter 0°C reduziert sich der notwendige Synthesedruck ohne Einsatz von Promotoren für das PTE-Verfahren im Vergleich mit den herkömmlichen hbCC-Verfahren um mehr als die Hälfte.

6.4 Synthese- und Dissoziationsdynamik

Die direkte Beobachtung des Substrats an dem die Hydratformation stattfindet erlaubt Einblicke in die Dynamik des Synthese- und Dissoziationsprozesses. Durch die zeitsynchrone Fotoserie des Substrats mit dem komplementären Prozessdiagramm, ist der thermodynamische Zustand im Reaktor für jedes einzelne Foto bestimmt. Für die Synthese ist die Zeitrafferfotoreihe auf Abbildung 26 ersichtlich und das komplementäre Prozessdiagramm auf Abbildung 25. Die Dissoziationsphase des Gashydrates ist auf Abbildung 28 ersichtlich und das komplementäre Prozessdiagramm auf Abbildung 27.

6.4.1 Synthesedynamik Hydratformation und die Bestimmung der Induktionszeit

Die Induktionszeit aus Versuch Nr.18 beträgt $t_{\text{ind}} = 27$ min. Definiert ist die Induktionszeit als die Zeitspanne, welche zwischen Start der Temperaturspreizung T_t und T_b und der ersten Beobachtung von Kristallen am Substrat verstreicht. Steigt der Temperaturunterschied zwischen Alubase am Reaktorboden T_b und Substrat am Reaktordeckel T_t , so wird der Temperaturgradient größer. Ein größerer Temperaturgradient zwischen Verdampfungstemperatur T_b auf der Alubase und Synthesetemperatur T_t am Substrat bedeutet eine stärkere treibende Kraft für den Stofftransport des H_2O an das Substrat, wo die Hydratformation stattfindet. Bei Abgleich der Fotoserie, Abbildung 26, mit dem Prozessdiagramm, Abbildung 25, fällt auf, dass die Nukleation des Gashydrats am Substrat stattfindet bevor die Verdampfungstemperatur T_b auf 30°C Zieltemperatur gesetzt wird und sich das steady state Temperaturfeld für den Synthesezeitraum einstellt. Das gilt es zu berücksichtigen, um die tatsächlich vorherrschende Substrattemperatur und den Reaktordruck zum Nukleationszeitpunkt richtig zu bestimmen. Die Nukleation am Substrat findet bei $T_t = -26,77^\circ\text{C}$ und einem Reaktordruck $p_s = 34,12$ bar(a) statt. Das Phänomen kann auf Abbildung 44 nachvollzogen werden.

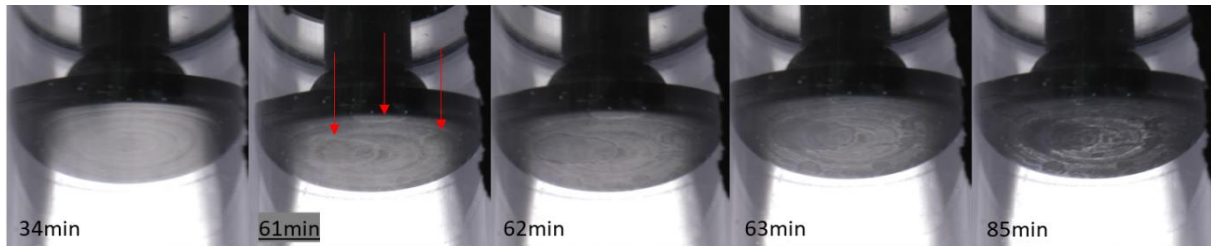


Abbildung 44: Versuch Nr. 18: Nukleation und Formation der initialen Gashydratschicht am Substrat bei einer Substrattemperatur $T_t = -26,8^\circ\text{C}$ und einem Reaktordruck $p_s = 34,12$ bar(a) nach einer Induktionszeit von $t_{\text{ind}} = 27$ min zum Zeitpunkt $t = 61$ min. Das Erscheinungsbild der Substratoberfläche ändert sich von zu Beginn hell glänzend zu einer dunkleren matten Reflexion zum Zeitpunkt der Nukleation $t = 61$ min. Zu beobachten ist die instantane Änderung von den initial diffusen Grenzlinien einzelner Bereiche zu Grenzlinien klarer Kontur. Weiters ist eine Änderung der Reflexion an der Hydratschicht zu erkennen. Die einzelnen Bereiche ändern Ihre Form nicht mehr nach der instantanen Ausbildung der klaren Grenzlinien, vgl. $t = 63$ min mit $t = 85$ min. Die Abbildung ist ein Auszug aus Abbildung 26. Der Durchmesser des Substrattellers beträgt 18 mm.

Zwischen $t = 61$ min und $t = 62$ min scheint sich die Struktur des initialen Hydratfilms über den gesamten Substratteller innerhalb von $t < 1$ min zu ändern. Klar konturierte Grenzlinien unterteilen den Substratteller in einzelne Bereiche. Der große Bereich in der linken Hälfte des Substrattellers gewinnt noch mehr an Fläche während der Ausbildung der klaren Grenzlinien. Die Änderung der Reflexion zum Induktionszeitpunkt $t = 61$ min deutet als erstes auf eine direkte Resublimation und Nukleation von Hydrat auf dem Substrat hin. Die Induktionszeit beträgt somit $t_{\text{ind}} = 27$ min. Es ist nicht auszuschließen, dass vor diesem Versuch möglicherweise der Substratteller zu wenig gereinigt wurde um den Memoryeffekt, erklärt in Kapitel 2.2.3.2, auszuschließen. Die Bereiche mit den Grenzlinien könnten möglicherweise an den Positionen von Wassertropfen aus dem vorhergehenden Versuch stammen, vergleiche hierzu den Zustand des Substrattellers am Ende eines Experiments Abbildung 28 $t = 85$ min. Diese Vermutung stützt sich auf die Ergebnisse der Vorversuche Nr. 22 und Nr. 23 bei denen die Nukleation etwas anders aussieht, Abbildung 46 und Abbildung 45. Bei allen Versuchen die chronologisch nach Nr.18 durchgeführt werden, wird der Substratteller nach der Reinigung zusätzlich mit einem Schleifpapier poliert, um einen etwaigen Memoryeffekt zu neutralisieren.

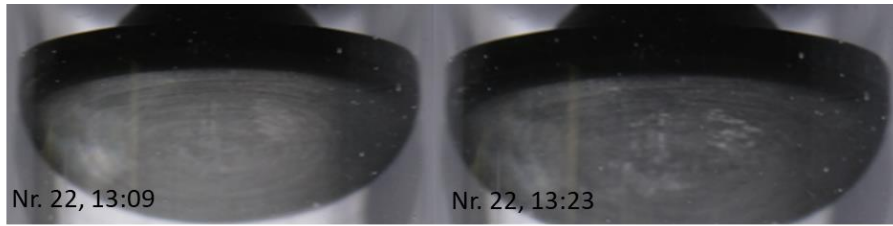


Abbildung 45: Vorversuch Nr.22: Nukleation zum Zeitpunkt 13:09, $t_{ind} = 24$ min nach dem Start der Temperaturspreizung zwischen T_t und T_b . Zum Zeitpunkt der Nukleation beträgt die Substrattemperatur $T_t = -27,5$ °C, die Verdampfungstemperatur $T_b = -10$ °C und der Reaktordruck $p_s = 34,12$ bar(a). 25 min später zum Zeitpunkt 10:56 sind die Hydratstrukturen bereits gut erkennbar.

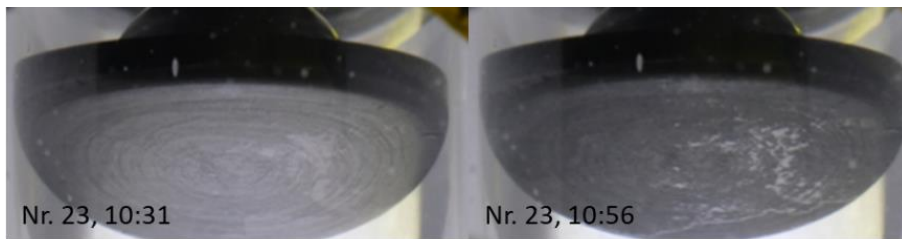


Abbildung 46: Vorversuch Nr.23: Nukleation zum Zeitpunkt 10:31, $t_{ind} = 27$ min nach dem Start der Temperaturspreizung zwischen T_t und T_b . Zum Zeitpunkt der Nukleation beträgt die Substrattemperatur $T_t = -28,1$ °C, die Verdampfungstemperatur $T_b = -10$ °C und der Reaktordruck $p_s = 31,93$ bar(a). 25 min später zum Zeitpunkt 10:56 sind die Hydratstrukturen bereits gut erkennbar.

Versuch Nr. 22 und Nr. 23 zeigt dasselbe Verhalten in Bezug auf die Änderung der Reflexion am Substrat kurz vor der Nukleation von einem hellen Glänzen zu einer dunkleren matten und diffusen Reflexion. Im Vergleich zu Versuch Nr. 18 bilden sich jedoch keine Bereiche mit Grenzlinien, sondern mehrere ungleichmäßig verteilte Hydratformationen. Unabhängig von der Form der initialen Hydratformationen resublimiert das Gashydrat direkt auf dem Substrat ohne flüssige Übergangsphase. Das bestätigen alle drei Versuche. Bei vorhergehenden Studien mit reinem CO₂ Synthesegas wird eine flüssige Übergangsphase beobachtet, Abbildung 19 [54]. Weiters ist eine Induktionszeit zwischen $24 \text{ min} < t_{ind} < 27 \text{ min}$ mit den drei Versuchen, (Nr. 18, Nr. 22 und Nr. 23), unter vergleichbaren Synthesebedingungen reproduzierbar. Das H₂O liegt für alle drei Versuche in flüssiger Phase auf der Alubase am Reaktorboden vor. Die Werte sind in Tabelle 20 zusammengefasst und gegenübergestellt. Im Vergleich liegt die Hydratsynthese in einem Festbettreaktor und einem Synthesegasgemisch vergleichbarer Zusammensetzung, Studie c) aus Tabelle 19 [41], mit Induktionszeiten zwischen $43 \text{ min} < t_{ind} < 86 \text{ min}$ über den Induktionszeiten der CO₂ Gasphasenabscheidung, Tabelle 20.

Tabelle 20: Übersicht der Induktionszeiten und Synthesebedingungen der CO₂ Gasphasenabscheidung aus Versuch Nr. 18, Nr. 22 und Nr. 23.

Versuch Nr. oder Studie	$T_t / ^\circ\text{C}$	$T_b / ^\circ\text{C}$	$p_s / \text{bar(a)}$	t_{ind} / min
18	- 26,8	- 5	34,12	27
22	- 27,5	- 10	34,12	24
23	- 28,1	- 10	31,93	27

6.4.2 Dissoziationsdynamik und Hydratzerfall

Es werden ausgewählte Aufnahmen aus der Zeitrafferserie von Versuch Nr.18, Abbildung 28, analysiert. Das komplementäre Prozessdiagramm ist auf Abbildung 27 ersichtlich. Die Aufnahmen sind bereits in Kapitel 5.1.2 detailreich beschrieben. Zusammenfassend soll hier hervorgehoben werden, dass die zu Beginn homogen erscheinende Hydratschicht über die Dissoziationsphase mehrere Mulden und Unebenheiten aufweist, vergleiche $t = 15$ min mit $t = 81$ min auf Abbildung 47. Außerdem ist der augenblickliche und vollständige Zerfall des Gashydrates zu beobachten, sobald das Substrat die 0°C in den positiven Gradbereich überschreitet, $t = 83$ min.

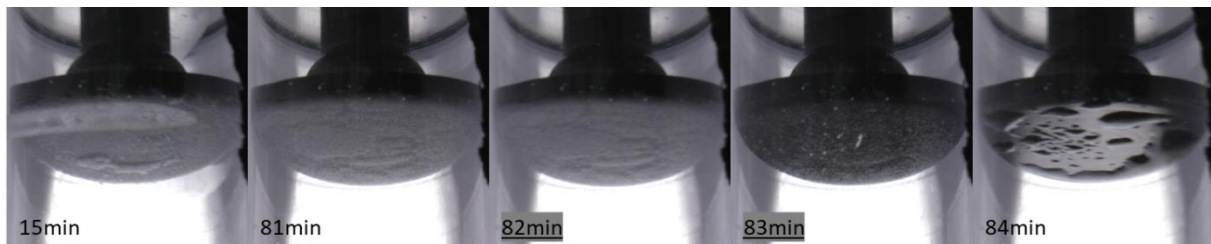


Abbildung 47: Versuch Nr. 18: Dissoziation des synthetisierten Gashydrats und dessen vollständiger und augenblicklicher Zerfall zum Zeitpunkt des Nulldurchgangs. Zwischen $t = 82$ min und $t = 83$ min durchläuft das Substrat die 0°C Grenze in den positiven Gradbereich aufgrund der aktivierten Heizrampe. Nach den ersten 60 min der Dissoziationsphase unter stabilen Synthesetemperaturbedingungen wird für die zweite Dissoziationsphase der Reaktor auf 20°C geregelt um den vollständigen Zerfall des Gashydrats herbei zu führen.

Auf Abbildung 48 ist das Prozessdiagramm für die Dissoziationsphase aus Versuch Nr. 18 nochmal für den direkten Vergleich mit Abbildung 47 ersichtlich. Die vertikalen Strichlinien markieren die Zeitrafferaufnahmen. Anhand der blauen Linie kann die Substrattemperatur T_t nachverfolgt werden. Leicht zeitverzögert zerfällt das Gashydrat augenblicklich und gesamthaft zum Zeitpunkt des T_t Nulldurchganges zwischen $t = 82$ min und $t = 83$ min. Zeitgleich ist ein sprunghafter Anstieg des Reaktordrucks auf der Dissoziationsdruckkurve p_d aufgrund des freigesetzten Gases zu beobachten. Dasselbe Verhalten wurde bei Versuchen mit reinem CO_2 Hydrat beobachtet, siehe Abbildung 21b [54].

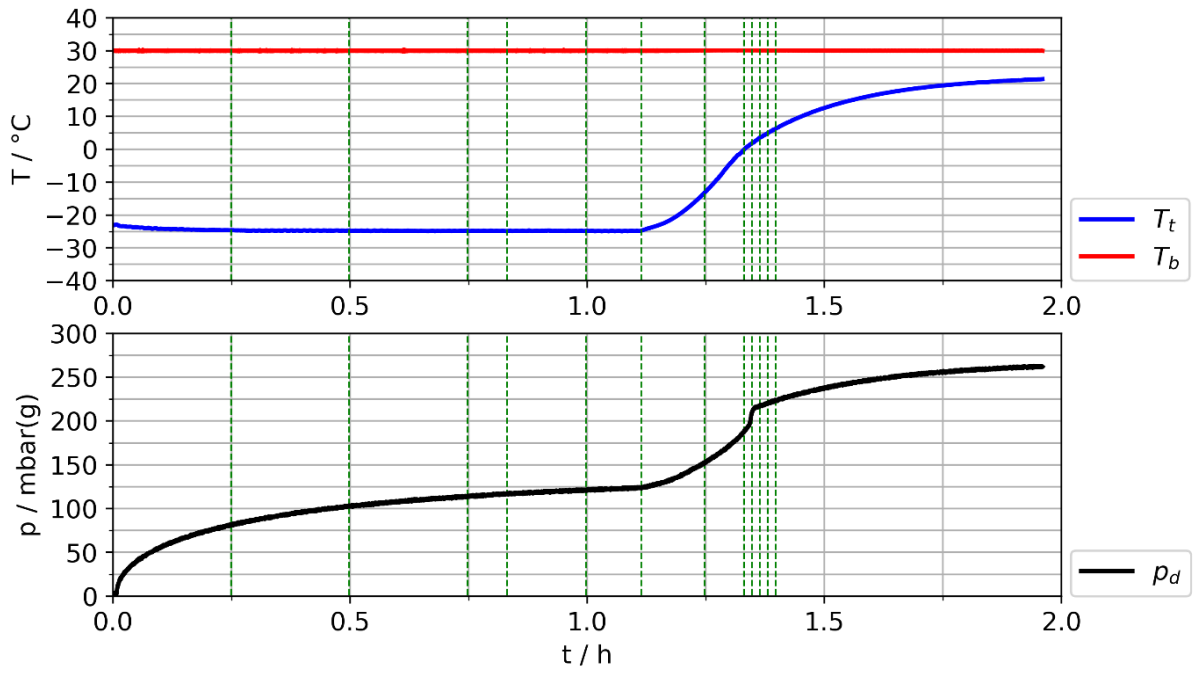


Abbildung 48: Dissoziationsdruckkurve und Prozessdiagramm für Versuch Nr. 18. Die vertikalen Strichlinien markieren die Zeitstempel der Fotoaufnahmen. Zum Zeitpunkt $t = 82$ min erfolgt ein sprunghafter Druckanstieg während das Gashydrat vollständig dissoziiert.

7 Diskussion

Ein Ziel der Arbeit ist die Dynamik der CO_2 Gasphasenabscheidung durch thermisches Verdampfen unter Druck, PTE, besser zu verstehen. In Kapitel 5.1 kann die Dynamik der Hydratformation an der Wachstumsplattform des Substrattellers auf einer Zeitrafferfotoserie und dem komplementären thermodynamischen Prozessdiagramm nachverfolgt werden. Die Qualität der Aufnahmen von Versuch Nr. 18 lässt die Beobachtung eines Phänomens in der initial resublimierten Schicht zu, bei dem sich die Schichtstruktur unter $t < 1$ min über den gesamten Substratteller instantan ändert. Per Definition ist der Nukleationszeitpunkt der Zeitpunkt, ab welchem Gashydrat observiert oder dessen Bildung messtechnisch erfasst werden kann [15, 20]. Aufgrund der Beobachtung des Phänomens zwischen $61 \text{ min} < t < 62 \text{ min}$, Abbildung 44, ist davon auszugehen, dass die Nukleation des Gashydrats bei $t = 61 \text{ min}$ erfolgt. Ab diesem Zeitpunkt startet die Phase des Hydratwachstums. Sollte es sich aufgrund der andersartigen Form der initialen Hydratschicht von Versuch Nr.18 im Vergleich zu Versuch Nr. 22 und Nr. 23, (Abbildung 45, Abbildung 46), tatsächlich um die Beobachtung eines Memoryeffekts an der Substratoberfläche handeln, so hat dieser Effekt keinen Einfluss auf die Induktionszeit t_{ind} . Die Induktionszeit aller drei Versuche, (Nr. 18, Nr. 22 und Nr. 23), liegt zwischen $24 \text{ min} < t_{\text{ind}} < 27 \text{ min}$, Tabelle 20. Das lässt vermuten, dass die Induktionszeit für PTE maßgeblich durch den Massentransport des Wasserdampfes von der Alubase zum Substrat entlang des Temperaturgradienten beeinflusst wird. Studienergebnisse aus Experimenten mit Rührkesseln berichten eine signifikante Reduktion der Induktionszeit bei Verwendung von Wasser in welchem bereits Hydrat synthetisiert wurde, Studie a) aus Tabelle 1 [41]. Für alle umgesetzten Versuche dieser Arbeit wird immer frisches Wasser in den Reaktor pipettiert. Ein möglicher Memoryeffekt könnte nur die Substratoberfläche betreffen.

Eine Beobachtung der Hydratformation und die Bestimmung der Induktionszeit ist bei einer Klimaschranktemperatur $T_0 < -35 \text{ °C}$ nicht möglich, weil die Kamera unter diesem Temperaturniveau nicht mehr funktioniert. Außerdem wird die Qualität der Aufnahmen auch stark durch das zeitweise Beschlagen des Innenzylinders beeinträchtigt. Für die Temperaturvariation zur Bestimmung des optimalen Betriebspunktes der CO_2 Gasphasenabscheidung durch PTE wird der Fokus deshalb auf die Bestimmung der Performancefaktoren und Abscheiderate gelegt.

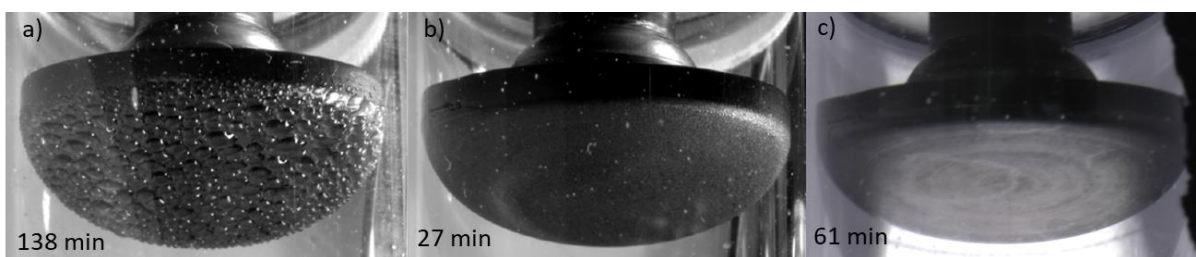


Abbildung 49: Vergleich des initial abgelagerten H_2O auf dem Substratteller zu Beginn des Syntheseexperiments: a) Hydratsynthese aus reinem CO_2 Gas bei 10 bar und $-8,15 \text{ °C}$. Das H_2O kondensiert auf dem Substratteller in Form von großen Wassertropfen bevor sich die initiale Hydratschicht 1 min später darauf bildet, vgl. Abbildung 21 [54]. b) Hydratsynthese aus reinem CO_2 Gas bei 20 bar und $-8,15 \text{ °C}$. Ident zu a) kondensiert das H_2O auf dem Substratteller, es bildet sich eine flüssige Übergangsschicht bevor sich der initiale Hydratfilm 1 min später darauf bildet [54]. c) Hydratsynthese aus dem $0,85 \text{ N}_2 + 0,15 \text{ CO}_2$ Gasgemisch bei 34,12 bar und $-26,8 \text{ °C}$. Das H_2O resublimiert direkt auf dem Substrat ohne flüssige Übergangsschicht. Der Durchmesser des Substrattellers beträgt 18 mm.

Die PTE Induktionszeit der Vorversuche, (Nr. 18, Nr. 22 und Nr. 33) mit $24 \text{ min} < t_{\text{ind}} < 27 \text{ min}$, liegt über der Induktionszeit herkömmlicher hbCC-Verfahren mit Promotoren, $2,5 \text{ min} < t_{\text{ind}} < 22 \text{ min}$. Im Vergleich zu hbCC ohne Promotor in Rührkesseln ist die PTE-Induktionszeit in derselben Größenordnung. Verglichen mit Festbettreaktoren ohne Promotor, $43 \text{ min} < t_{\text{ind}} < 86 \text{ min}$, erfolgt die Induktion durch PTE wesentlich schneller [41]. Wichtig hervorzuheben ist, dass die Bildung der initialen Hydratschicht direkt durch Resublimation auf der Substratoberfläche erfolgt, ohne dass sich eine flüssige Übergangsphase bildet. In vorhergehenden PTE-Studien mit reinem CO_2 hat sich vor der Nukleation eine flüssige Übergangsphase auf dem Substrat ausgebildet, Abbildung 49 und Abbildung 21 [54]. Der Aggregatzustand an der Synthesoberfläche ist für das Design zukünftiger Experimente und neuer Reaktortypen ein entscheidender Faktor.

Tabelle 21: Übersicht wichtiger Dissoziationsdruckwerte p_d während der Dissoziationsphase für Versuch Nr.18, Nr.30 und Nr.34. Bei Erreichen einer stabilen Synthesetemperatur T_t zu Beginn der Synthesephase wird für die Hydratformation jedes Versuchs ein Synthesedruck von 40 bar(a) eingesetzt. Der Selbsterhaltungsgrad Φ quantifiziert den Selbsterhaltungseffekt.

Ver- such / Nr.	$T_t /$ $^{\circ}\text{C}$ Syn- these	$p_d /$ mbar(g), $t = 60 \text{ min}$	$p_d /$ mbar(g), $t = 120 \text{ min}$	$p_d /$ mbar(g), bei $T_t = 0 \text{ }^{\circ}\text{C}$	$p_d /$ mbar(g), $T_t = 0 \text{ }^{\circ}\text{C} + 1 \text{ min}$	$\Delta p_d /$ mbar(g)	$\Phi / -$
18	- 22,8	123,9*	261,6**	188,6	211,8	23,2	0,58
30	- 18	120,7	275,8	171,6	204	32,4	0,59
34	- 30	268,1	453,8	366,6	390,8	24,2	0,69

* Versuch Nr. 18: Heizrampe erst nach 67 min gestartet. **Versuch Nr.18: Dissoziation läuft nur 117 min.

Die Dissoziationsdynamik kann anhand der Dissoziationsdruckkurve analysiert und im Kontext der Synthesebedingungen und des Syntheseweges interpretiert werden. Durch den Selbsterhaltungsgrad Φ , definiert in Gleichung (9), wird der Selbsterhaltungseffekt quantifiziert. Für die Berechnung von Φ wird p_d zum Zeitpunkt $t = 60 \text{ min}$ durch p_d zum Zeitpunkt $T_t = 0 \text{ }^{\circ}\text{C} + 1 \text{ min}$ geteilt. Ein höherer Selbsterhaltungsgrad Φ bedeutet einen schlechteren Selbsterhaltungseffekt.

Aus [54] geht hervor, dass niedrige Induktionszeiten verursacht durch starke treibende thermodynamische Kräfte mit einem hohen Selbsterhaltungsgrad Φ einher gehen, siehe Abbildung 20 [54]. Der Vergleich von BP1, (Nr.30), und BP2, (Nr. 34), in Tabelle 21 ist kohärent mit den vorläufigen Studienergebnissen aus [54]. Das Gashydrat aus Versuch Nr. 34 wird bei einer $12 \text{ }^{\circ}\text{C}$ tieferen Substrattemperatur synthetisiert der Selbsterhaltungsgrad $\Phi = 0,69$ ist um 10 % höher als für Versuch Nr. 30 mit $\Phi = 0,59$. Bei Betriebspunkt BP2 wird generell mehr Gas im Hydrat gespeichert. Der sprunghafte Druckanstieg Δp_d während der vollständigen Dissoziation des Hydrats bleibt jedoch in derselben Größenordnung wie für Nr.30 und Nr.18. Nach 60 min Dissoziationsphase führt durch den Start der Heizrampe auch die thermische Expansion des Gases im Reaktor zu einem Druckanstieg. p_d nach 60 min und Φ sind deshalb als näherungsweise zu verstehen. Außerdem sei darauf hingewiesen, dass zur Untermauerung der Ergebnisse noch statistische Wiederholungen durchzuführen sind.

Das gespeicherte Gas wird zum größten Anteil während der Selbsterhaltungsphase in den ersten 60 min freigesetzt, vgl. Abbildung 43 und Abbildung 48. Starke treibende Kräfte während der Synthesephase führen folglich zu einem schlechteren Selbsterhaltungseffekt. Die Dissoziationsdynamik während des Hydratzerfalls ist beispielsweise relevant für die konzeptionelle Auslegung von pressure-swing Verfahren mit hbCC-Kolonnen [47].

7.1 Temperaturvariation zur Beantwortung der Forschungsfrage

Für die Beantwortung der Forschungsfrage wird eine Versuchsreihe, genauer eine Temperaturvariation, $-40\text{ °C} < T_t < -15\text{ °C}$, bei einem Synthesedruck von $p_s = 40\text{ bar(a)}$ durchgeführt. Dadurch soll der optimale Betriebspunkt der CO_2 Gasphasenabscheidung durch PTE, bei welchem die CO_2 Abscheiderate maximal ist, bestimmt werden. Für die Bestimmung wird je Betriebspunkt, (BP1, BP2, BP3), der Dissoziationsdruckverlauf und die Zusammensetzung des Gashydrats analysiert. Für BP3 kann aufgrund einer zu hohen Leckagerate nur die Zusammensetzung des Gashydrates bestimmt werden. Die Bestimmung der Zusammensetzung des Gashydrates durch die Massenspektrometrie erlaubt Rückschlüsse auf den Einfluss von Druck und Temperatur auf die Selektivität der Gasphasenabscheidung durch PTE. Es zeichnet sich ein klarer Trend ab, nachdem tiefere Synthesetemperaturen zu einem höheren Anteil an abgeschiedenem CO_2 im Hydrat führen. Eine tiefere Synthesetemperatur begünstigt eine CO_2 selektivere CO_2 Gasphasenabscheidung durch PTE. Die Ergebnisse sind in Abbildung 41 und Tabelle 16 dargestellt. Rein auf die Massenspektrometrie Ergebnisse reduziert ist BP3 mit einer tatsächlichen Synthesetemperatur von $T_t = -41,8\text{ °C}$ der optimale Betriebspunkt aufgrund des größten CO_2 Stoffmengenanteils, $X_{\text{CO}_2\text{-H}} = 0,655$, im Gashydrat.

Für BP1 $T_t = -16,5\text{ °C}$ und BP2 $T_t = -31,5\text{ °C}$ liegen sowohl für die Dissoziationsdruckkurve als auch für die Massenspektrometrie Ergebnisse vor. Die Kombination der zwei Experimente je Betriebspunkt erlaubt die Bestimmung der tatsächlich abgeschiedenen Gasmasse im Gashydrat, die Zusammensetzung des Gashydrates und konsequenterweise die Bestimmung der Abscheiderate und Performancefaktoren. Die Ergebnisse sind gesamthaft in Tabelle 17 und Tabelle 18 zusammengefasst. Der Trend einer effizienteren CO_2 Abscheidung bei tieferer Synthesetemperatur bestätigt sich auch unter Berücksichtigung der vollständigen BP1 und BP2 Ergebnisse.

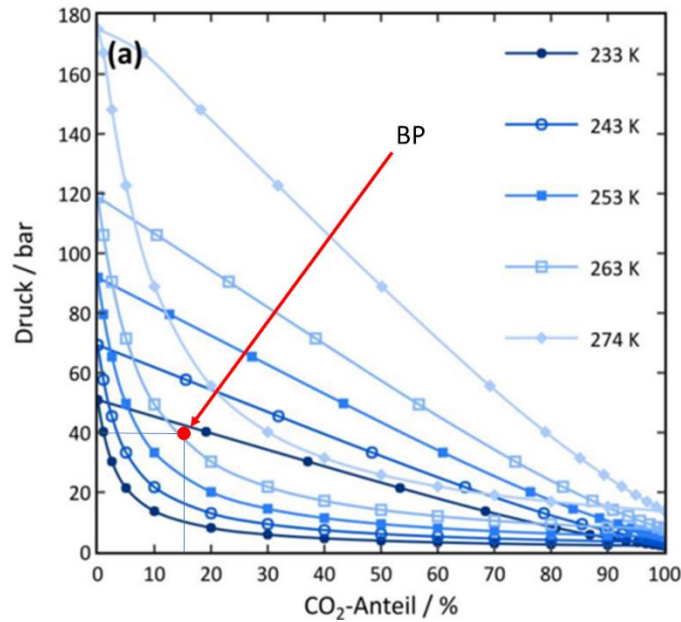


Abbildung 50: Darstellung eines p,x-Diagramm für ein $\text{CO}_2 + \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$ System mit 1 mol% H_2O für. Tatsächlich liegen im Reaktor 2,78 mmol H_2O für die CO_2 Gasphasenabscheidung durch PTE vor. Zwischen den Zweiphasen-Koexistenzlinien der Isothermen liegt das Zweiphasengebiet Dampf und Hydrat vor. Links darunter ist die gasförmige Dampfphase und rechts darüber die reine Gashydratphase [47]. Durch die relative Distanz zwischen Betriebspunkt und Phasengrenzlinien der Isothermen kann die treibende Kraft für die Induktion der Hydratsynthese abgeschätzt werden. Als roter Punkt ist der Betriebspunkt mit der Zusammensetzung des initialen Gasgemisches bei $p_s = 40 \text{ bar(a)}$ Synthesedruck ersichtlich.

Ein größerer CO_2 Stoffmengenanteil im Hydrat korreliert mit einer größeren Abscheiderate. Durch die um das doppelt tiefere Synthesetemperatur scheinen die Kavitäten des Gashydrates während der Hydratformation um ein Vielfaches mehr mit CO_2 Molekülen belegt zu werden, die abgeschiedene Gasmasse an N_2 verändert sich kaum, siehe Tabelle 22. Generell ist auch am Dissoziationsdruckverlauf zu erkennen, dass bei der Dissoziation des Hydrates aus BP2 wesentlich mehr Gas freigesetzt wird, vergleiche $p_d = 268,1 \text{ mbar(g)}$ mit $p_d = 120,7 \text{ mbar(g)}$ nach $t = 60 \text{ min}$ in Tabelle 22. Das tatsächliche molare H_2O zu Gastgasverhältnis H_{real} sinkt proportional mit der Synthesetemperatur. Oder auch bei doppelt so tiefer Synthesetemperatur halbiert sich H_{real} von $H_{\text{real}} = 20,67$ auf $H_{\text{real}} = 10,99$. Das bedingt entweder eine wesentlich geringere Hydratkapazität für BP1 bei einer höheren Synthesetemperatur, oder aber es koexistiert eine Eisphase parallel zur der Hydratphase in der resublimierten Schicht auf dem Substrat. Die Ergebnisse erscheinen auf jeden Fall plausibel bei Vergleich mit dem p,X-Diagramm auf Abbildung 50 [47]. Der rote Punkt repräsentiert die Betriebspunkte bei einem Synthesedruck von $p_s = 40 \text{ bar(a)}$ und dem initialen Synthesegasgemischt $0,85 \text{ N}_2 + 0,15 \text{ CO}_2$. Entsprechend der vorherrschenden Synthesetemperatur T_t des jeweiligen BPs ist die Isotherme mit dem Betriebspunkt zu vergleichen. Je näher der Betriebspunkt am Phasengebiet der reinen Hydratphase liegt, vgl. mit Abbildung 13, desto größer die treibende Kraft für die Induktion der Hydratsynthese. Bei Vergleich der 243 K beziehungsweise $-30,15 \text{ }^\circ\text{C}$ Isotherme für BP2 und der 253 K beziehungsweise $-20,15 \text{ }^\circ\text{C}$ Isotherme für BP1 ist ersichtlich, dass die treibenden Kräfte für BP2 wesentlich größer sind. Deshalb erscheint es plausibel, dass bei Betriebspunkt BP2 mehr CO_2 abgeschieden wird und eine bessere Abscheiderate erzielt wird.

Tabelle 22: Gegenüberstellung der Synthesebedingungen, abgeschiedenen Gasmenge und realem molarem H₂O zu Gastgasverhältnis für Betriebspunkt BP1 und Betriebspunkt BP2.

Versuch Nr. / BP	31 / BP1	33 / BP2
T_t / °C	-16,5	-31,5
p_s / bar(a)	38,9	40
p_d / mbar(g), t = 60 min	120,7	268,1
m_{CO₂-H} / mg	1,62	7,1739
m_{N₂-H} / mg	2,7298	2,506
H_{real}	20,67	10,99

Für BP2 wird mit einer fast um das doppelt tieferen Synthesetemperatur $T_t = -31,5\text{ °C}$ synthetisiert. Die CO₂ spezifische Abscheiderate hat sich dadurch von BP1 $R_{\text{CO}_2} = 0,27\text{ mg h}^{-1}$ auf BP2 $R_{\text{CO}_2} = 0,93\text{ mg h}^{-1}$ verdreifacht. Die Abscheiderate für das gesamte Gasgemisch, inklusive N₂, ist von BP1 $R_{\text{ges}} = 0,73\text{ mg h}^{-1}$ auf BP2 $R_{\text{ges}} = 1,25\text{ mg h}^{-1}$ gestiegen. Betriebspunkt BP2 führt konsequenterweise zu einer effizienteren und besseren CO₂ Gasphasenabscheidung durch PTE als BP1.

Die Performancefaktoren sind konsistent mit den bisherigen Ergebnissen und bestätigen den Trend einer ertragreicheren und selektiveren CO₂ Abscheidung bei tieferer Synthesetemperatur. Der Splittfaktor S.Fr., welcher die Ausbeute beschreibt, steigt von BP1 S.Fr. = 0,007 auf BP2 S.Fr. = 0,03. Der Separationsfaktor S.F. ist ein Maß für die Selektivität der CO₂ Abscheidung und steigt von BP1 S.F. = 2,14 auf BP2 S.F. = 10,31, Abbildung 42. Die Separationsfaktoren der CO₂ Gasphasenabscheidung sind durchaus konkurrenzfähig mit etablierten hbCC-Verfahren der aktuellen Forschung, siehe Tabelle 19 [41]. Die Ergebnisse der Temperaturvariation, $T_t = [-15\text{ °C}, -30\text{ °C}, -40\text{ °C}]$, zeigen einen klaren Trend hin zu einer selektiveren und ertragreicheren CO₂ Gasphasenabscheidung durch PTE bei tieferen Synthesetemperaturen. Der optimale Betriebspunkt reduziert auf die Massenspektrometrie Ergebnisse ist BP3 mit der tiefsten Synthesetemperatur $T_t = -41,8\text{ °C}$, einem CO₂ Stoffmengenanteil im Hydrat von $X_{\text{CO}_2\text{-H}} = 0,655$ und einem S.F. = 10,76. Unter Berücksichtigung der Dissoziationsdruckkurve, die nur für BP1 und BP2 vorliegt, ist mit den Ergebnissen $R_{\text{ges}} = 1,25\text{ mg h}^{-1}$, $X_{\text{CO}_2\text{-H}} = 0,646$, und S.F. = 10,31 BP2 bei einer Synthesetemperatur von $T_t = -31,5\text{ °C}$ der optimale Betriebspunkt für die CO₂ Gasphasenabscheidung durch PTE.

Die Versuchsreihe der Temperaturvariation und die Untersuchung der Synthese- und Dissoziationsdynamik haben zu wesentlichen Erkenntnissen für die CO₂ Gasphasenabscheidung durch thermisches Verdampfen unter Druck, kurz PTE, beigetragen. Ansätze für die Optimierung des Reaktordesigns und der Prozessführung der Hydratsynthese sind in einem separaten Kapitel im Anhang zusammengefasst. Aus der Versuchsreihe geht hervor dass der optimale Betriebspunkt für die CO₂ Gasphasenabscheidung durch PTE, für denselben Reaktor-Druck, bei der tiefsten Synthesetemperatur zu verorten ist. Eine tiefere Synthesetemperatur führt zu einer selektiveren und ertragreicheren CO₂ Abscheidung. Außerdem hat die Beobachtung der Hydratformation zum Induktionszeitpunkt gezeigt, dass das Hydrat direkt und ohne flüssige Übergangsphase auf dem Substrat resublimiert. Diese Beobachtung ist neu im Vergleich zu vorhergehenden Experimenten mit reinem CO₂ Synthesegemisch, Abbildung 21 [54], und ist zentral für das Design zukünftiger Experimente und Reaktoren.

8 References

- [1] A. Al-Mamoori, A. Krishnamurthy, A. A. Rownaghi, and F. Rezaei, "Carbon Capture and Utilization Update," *Energy Technol.*, vol. 5, no. 6, pp. 834–849, 2017, doi: 10.1002/ente.201600747.
- [2] E. I. Koytsoumpa, C. Bergins, and E. Kakaras, "The CO₂ economy: Review of CO₂ capture and reuse technologies," *The Journal of Supercritical Fluids*, vol. 132, pp. 3–16, 2018, doi: 10.1016/j.supflu.2017.07.029.
- [3] X. Wu, Y. Yu, Z. Qin, and Z. Zhang, "The Advances of Post-combustion CO₂ Capture with Chemical Solvents: Review and Guidelines," *Energy Procedia*, vol. 63, pp. 1339–1346, 2014, doi: 10.1016/j.egypro.2014.11.143.
- [4] D. M. D'Alessandro, B. Smit, and J. R. Long, "Carbon Dioxide Capture: Prospects for New Materials," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 49, no. 35, pp. 6058–6082, 2010, doi: 10.1002/anie.201000431.
- [5] M. Götz *et al.*, "Renewable Power-to-Gas: A technological and economic review," *Renewable Energy*, vol. 85, pp. 1371–1390, 2016, doi: 10.1016/j.renene.2015.07.066.
- [6] B. Castellani, S. Rinaldi, E. Bonamente, A. Nicolini, F. Rossi, and F. Cotana, "Carbon and energy footprint of the hydrate-based biogas upgrading process integrated with CO₂ valorization," *Science of The Total Environment*, vol. 615, pp. 404–411, 2018, doi: 10.1016/j.scitotenv.2017.09.254.
- [7] IEA (2021), *World Energy Outlook 2021*, IEA, Paris. [Online]. Available: <https://www.iea.org/reports/world-energy-outlook-2021>
- [8] 2. IPCC, *Climate Change 2021: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*.
- [9] IEA (2021), *Net Zero by 2050*, IEA, Paris. [Online]. Available: <https://www.iea.org/reports/net-zero-by-2050>
- [10] IEA (2022), *Global Energy Review: CO₂ Emissions in 2021*, IEA, Paris. [Online]. Available: <https://www.iea.org/reports/global-energy-review-co2-emissions-in-2021-2>
- [11] IPCC, *2018 Annex I: Global Warming of 1.5°C. An IPCC Special Report on the impacts of global warming of 1.5°C above pre-industrial levels and related global greenhouse gas emission pathways, in the context of strengthening the global response to the threat of climate change, sustainable development, and efforts to eradicate poverty*. [Online]. Available: <https://www.ipcc.ch/sr15/chapter/spm/>
- [12] International Energy Agency, *Energy Technology Perspectives 2020 - Special Report on Carbon Capture Utilisation and Storage*, 2020. [Online]. Available: <https://www.oecd-ilibrary.org/content/publication/208b66f4-en>
- [13] I. Sreedhar, Tanisha Nahar, A. Venugopal, and B. Srinivas, "Carbon capture by absorption – Path covered and ahead," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 76, pp. 1080–1107, 2017, doi: 10.1016/j.rser.2017.03.109.
- [14] Praveen Linga, Rajnish Kumar, and Peter Englezos, "The clathrate hydrate process for post and pre-combustion capture of carbon dioxide," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 149, no. 3, pp. 625–629, 2007, doi: 10.1016/j.jhazmat.2007.06.086.
- [15] E. D. Sloan and C. A. Koh, Eds., *Clathrate hydrates of natural gases*, 3rd ed. Boca Raton, FL: CRC Press, 2008.

- [16] J.-P. Henriët, Ed., *Gas hydrates: Relevance to world margin stability and climate change*. London: Geological Society, 1998.
- [17] P. Englezos, "Clathrate hydrates," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 32, no. 7, pp. 1251–1274, 1993, doi: 10.1021/ie00019a001.
- [18] M. A. Kelland, "History of the Development of Low Dosage Hydrate Inhibitors," *Energy & Fuels*, vol. 20, no. 3, pp. 825–847, 2006, doi: 10.1021/ef050427x.
- [19] Z. Yin, M. Khurana, H. K. Tan, and P. Linga, "A review of gas hydrate growth kinetic models," *Chemical Engineering Journal*, vol. 342, pp. 9–29, 2018, doi: 10.1016/j.cej.2018.01.120.
- [20] H. Dashti, L. Zhehao Yew, and X. Lou, "Recent advances in gas hydrate-based CO₂ capture," *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, vol. 23, pp. 195–207, 2015, doi: 10.1016/j.jngse.2015.01.033.
- [21] S. Arzbacher, "Micro-computed tomography of growth and decomposition of clathrate hydrates: Time-lapse non-destructive imaging of gas hydrates on the mesoscopic scale," 2020.
- [22] A. Eslamimanesh, A. H. Mohammadi, D. Richon, P. Naidoo, and D. Ramjugernath, "Application of gas hydrate formation in separation processes: A review of experimental studies," *The Journal of Chemical Thermodynamics*, vol. 46, pp. 62–71, 2012, doi: 10.1016/j.jct.2011.10.006.
- [23] S. Arzbacher, N. Rahmatian, A. Ostermann, T. M. Gasser, T. Loerting, and J. Petrasch, "Co-deposition of gas hydrates by pressurized thermal evaporation," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 22, no. 7, pp. 4266–4275, 2020, doi: 10.1039/C9CP04735B.
- [24] P. J. Ceccotti, "Crystallization of gas hydrates from vapor phase," *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, vol. 5, no. 1, pp. 106–109, 1966.
- [25] G. H. Cady, "Composition of clathrate gas hydrates of chlorodifluoromethane, trichlorofluoromethane, chlorine, perchloryl fluoride, hydrogen sulfide, and sulfur hexafluoride," *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 85, no. 22, pp. 3225–3230, 1981, doi: 10.1021/j150622a005.
- [26] G. H. Cady, "Composition of clathrate gas hydrates of hydrogen sulfide, xenon, sulfur dioxide, chlorine, chloromethane, bromomethane, difluorochloromethane, difluorodichloromethane, and propane," *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 87, no. 22, pp. 4437–4441, 1983, doi: 10.1021/j100245a023.
- [27] G. H. Cady, "Composition of bromine hydrate," *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 89, no. 15, pp. 3302–3304, 1985, doi: 10.1021/j100261a028.
- [28] Z. Yin, Z. R. Chong, H. K. Tan, and P. Linga, "Review of gas hydrate dissociation kinetic models for energy recovery," *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, vol. 35, pp. 1362–1387, 2016, doi: 10.1016/j.jngse.2016.04.050.
- [29] T. L. Cottrell, *The strengths of chemical bonds*: Butterworths Scientific Publications, 1958.
- [30] Bjerrum Niels, "Structure and Properties of Ice," *Science*, vol. 115, no. 2989, pp. 385–390, 1952, doi: 10.1126/science.115.2989.385.
- [31] V. Buch, J. P. Devlin, I. A. Monreal, B. Jagoda-Cwiklik, N. Uras-Aytemiz, and L. Cwiklik, "Clathrate hydrates with hydrogen-bonding guests," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 11, no. 44, pp. 10245–10265, 2009, doi: 10.1039/B911600C.
- [32] P. M. Rodger, "Mechanisms for Stabilising Water Clathrates," *Molecular Simulation*, vol. 5, no. 5, pp. 315–328, 1990, doi: 10.1080/08927029008022417.

- [33] G. Bohrmann and E. Suess, "Gashydrate der Meeresböden : ein dynamischer Methanspeicher im Ozean," in *Perspektiven für die Energie der Zukunft : 13 Vorträge der Münchner Tagung (2004)*, Martin Keilhacker, Ed., Bad Honnef: AR-RAY(0x559814b8b700), 2004, pp. 133–152. [Online]. Available: <http://www.dpg-physik.de/dpg/gliederung/ak/ake/tagungen/vortragssammlung/04/09-Bohrmann.pdf>
- [34] S. Circone *et al.*, "CO₂ Hydrate: Synthesis, Composition, Structure, Dissociation Behavior, and a Comparison to Structure I CH₄ Hydrate," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 107, no. 23, pp. 5529–5539, 2003, doi: 10.1021/jp027391j.
- [35] R. Sun and Z. Duan, "Prediction of CH₄ and CO₂ hydrate phase equilibrium and cage occupancy from ab initio intermolecular potentials," *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 69, no. 18, pp. 4411–4424, 2005, doi: 10.1016/j.gca.2005.05.012.
- [36] T. Uchida, "Physical property measurements on CO₂ clathrate hydrates. Review of crystallography, hydration number, and mechanical properties," *Waste Management*, vol. 17, no. 5, pp. 343–352, 1998, doi: 10.1016/S0956-053X(97)10047-2.
- [37] P. Englezos and J. D. Lee, "Gas hydrates: A cleaner source of energy and opportunity for innovative technologies," *Korean Journal of Chemical Engineering*, vol. 22, no. 5, pp. 671–681, 2005, doi: 10.1007/BF02705781.
- [38] S.-P. Kang and H. Lee, "Recovery of CO₂ from Flue Gas Using Gas Hydrate: Thermodynamic Verification through Phase Equilibrium Measurements," *Environmental Science & Technology*, vol. 34, no. 20, pp. 4397–4400, 2000, doi: 10.1021/es001148l.
- [39] Z. Huo, K. Hester, E. D. Sloan Jr., and K. T. Miller, "Methane hydrate nonstoichiometry and phase diagram," *AIChE Journal*, vol. 49, no. 5, pp. 1300–1306, 2003, doi: 10.1002/aic.690490521.
- [40] P. Babu, P. Linga, R. Kumar, and P. Englezos, "A review of the hydrate based gas separation (HBGS) process for carbon dioxide pre-combustion capture," *Energy*, vol. 85, pp. 261–279, 2015, doi: 10.1016/j.energy.2015.03.103.
- [41] Z. W. Ma, P. Zhang, H. S. Bao, and S. Deng, "Review of fundamental properties of CO₂ hydrates and CO₂ capture and separation using hydration method," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 53, pp. 1273–1302, 2016, doi: 10.1016/j.rser.2015.09.076.
- [42] Y. Wang, X. Lang, and S. Fan, "Hydrate capture CO₂ from shifted synthesis gas, flue gas and sour natural gas or biogas," *Journal of Energy Chemistry*, vol. 22, no. 1, pp. 39–47, 2013, doi: 10.1016/S2095-4956(13)60004-2.
- [43] D. Yang, L. A. Le, R. J. Martinez, R. P. Currier, and D. F. Spencer, "Kinetics of CO₂ hydrate formation in a continuous flow reactor," *Chemical Engineering Journal*, vol. 172, no. 1, pp. 144–157, 2011, doi: 10.1016/j.cej.2011.05.082.
- [44] P. Linga, R. Kumar, and P. Englezos, "Gas hydrate formation from hydrogen/carbon dioxide and nitrogen/carbon dioxide gas mixtures," *Chemical Engineering Science*, vol. 62, no. 16, pp. 4268–4276, 2007, doi: 10.1016/j.ces.2007.04.033.
- [45] P. Linga, R. Kumar, J. D. Lee, J. Ripmeester, and P. Englezos, "A new apparatus to enhance the rate of gas hydrate formation: Application to capture of carbon dioxide," *International Journal of Greenhouse Gas Control*, vol. 4, no. 4, pp. 630–637, 2010, doi: 10.1016/j.ijggc.2009.12.014.
- [46] X. Wang, M. Dennis, and L. Hou, "Clathrate hydrate technology for cold storage in air conditioning systems," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 36, pp. 34–51, 2014, doi: 10.1016/j.rser.2014.04.032.

- [47] S. Arzbacher, E. Eder, M. Preißinger, "Forschungsantrag: Hydratbasiertes Carbon Capture mittel Gasphasenabscheidung unter Druck: hbCC," 2021.
- [48] R. Li, Z. Sun, and J. Song, "Enhancement of hydrate formation with amino acids as promoters," *Journal of Molecular Liquids*, vol. 344, p. 117880, 2021, doi: 10.1016/j.molliq.2021.117880.
- [49] E. M. Freer, M. Sami Selim, and E. Dendy Sloan, "Methane hydrate film growth kinetics," *Fluid Phase Equilibria*, vol. 185, no. 1, pp. 65–75, 2001, doi: 10.1016/S0378-3812(01)00457-5.
- [50] N. Daraboina, J. Ripmeester, and P. Englezos, "The impact of SO₂ on post combustion carbon dioxide capture in bed of silica sand through hydrate formation," *International Journal of Greenhouse Gas Control*, vol. 15, pp. 97–103, 2013, doi: 10.1016/j.ijggc.2013.02.008.
- [51] X.-S. Li, H. Zhan, C.-G. Xu, Z.-Y. Zeng, Q.-N. Lv, and K.-F. Yan, "Effects of Tetrabutyl-(ammonium/phosphonium) Salts on Clathrate Hydrate Capture of CO₂ from Simulated Flue Gas," *Energy & Fuels*, vol. 26, no. 4, pp. 2518–2527, 2012, doi: 10.1021/ef3000399.
- [52] Nexant and Los Alamos National Laboratory, "Simteche Hydrate CO₂ Capture Process," United States, 2006. [Online]. Available: <https://www.osti.gov/biblio/915435>
- [53] Stefan Arzbacher, Nima Rahmatian, Alexander Ostermann, Tobias M. Gasser, Thomas Loerting, Jörg Petrasch, "Electronic Supplementary Information: Co-Deposition of Gas Hydrates by Pressurized Thermal Evaporation," 2019.
- [54] Stefan Arzbacher, Thomas Loerting, Markus Preißinger, "Self-preservation of thin layers of clathrate hydrates of CO₂ after their co-deposition by pressurized thermal evaporation," *10th International Conference on Gas Hydrates (ICGH10)*.
- [55] S. Adisasmito, R. J. Frank, and E. D. Sloan, "Hydrates of carbon dioxide and methane mixtures," *Journal of Chemical & Engineering Data*, vol. 36, no. 1, pp. 68–71, 1991, doi: 10.1021/je00001a020.
- [56] G. K. Anderson, "Enthalpy of dissociation and hydration number of carbon dioxide hydrate from the Clapeyron equation," *The Journal of Chemical Thermodynamics*, vol. 35, no. 7, pp. 1171–1183, 2003, doi: 10.1016/S0021-9614(03)00093-4.
- [57] W. Lin, A. Delahaye, and L. Fournaison, "Phase equilibrium and dissociation enthalpy for semi-clathrate hydrate of CO₂+TBAB," *Fluid Phase Equilibria*, vol. 264, no. 1, pp. 220–227, 2008, doi: 10.1016/j.fluid.2007.11.020.
- [58] N. Ye and P. Zhang, "Equilibrium Data and Morphology of Tetra-n-butyl Ammonium Bromide Semiclathrate Hydrate with Carbon Dioxide," *Journal of Chemical & Engineering Data*, vol. 57, no. 5, pp. 1557–1562, 2012, doi: 10.1021/je3001443.
- [59] W. J. North, V. R. Blackwell, and J. J. Morgan, "Studies of CO₂ Hydrate Formation and Dissolution," *Environmental Science & Technology*, vol. 32, no. 5, pp. 676–681, 1998, doi: 10.1021/es970483f.
- [60] R. Ohmura, S. Kashiwazaki, S. Shiota, H. Tsuji, and Y. H. Mori, "Structure-I and Structure-H Hydrate Formation Using Water Spraying," *Energy & Fuels*, vol. 16, no. 5, pp. 1141–1147, 2002, doi: 10.1021/ef0200727.
- [61] H. P. Veluswamy *et al.*, "Rapid methane hydrate formation to develop a cost effective large scale energy storage system," *Chemical Engineering Journal*, vol. 290, pp. 161–173, 2016, doi: 10.1016/j.cej.2016.01.026.

- [62] X. Wang, F. Zhang, and W. Lipiński, "Research progress and challenges in hydrate-based carbon dioxide capture applications," *Applied Energy*, vol. 269, p. 114928, 2020, doi: 10.1016/j.apenergy.2020.114928.
- [63] P. Bishnoi and V. Natarajan, "Formation and decomposition of gas hydrates," *Fluid Phase Equilibria*, vol. 117, no. 1, pp. 168–177, 1996, doi: 10.1016/0378-3812(95)02950-8.
- [64] S. Takeya and J. A. Ripmeester, "Dissociation Behavior of Clathrate Hydrates to Ice and Dependence on Guest Molecules," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 47, no. 7, pp. 1276–1279, 2008, doi: 10.1002/anie.200703718.
- [65] X. Wang, F. Zhang, and W. Lipiński, "Carbon dioxide hydrates for cold thermal energy storage: A review," *Solar Energy*, vol. 211, pp. 11–30, 2020, doi: 10.1016/j.solener.2020.09.035.
- [66] M. Khurana, Z. Yin, and P. Linga, "A Review of Clathrate Hydrate Nucleation," *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, vol. 5, no. 12, pp. 11176–11203, 2017, doi: 10.1021/acssuschemeng.7b03238.
- [67] M. Oshima, W. Shimada, S. Hashimoto, A. Tani, and K. Ohgaki, "Memory effect on semi-clathrate hydrate formation: A case study of tetragonal tetra-n-butyl ammonium bromide hydrate," *Chemical Engineering Science*, vol. 65, no. 20, pp. 5442–5446, 2010, doi: 10.1016/j.ces.2010.07.019.
- [68] P. W. Wilson and A. Haymet, "Hydrate formation and re-formation in nucleating THF/water mixtures show no evidence to support a "memory" effect," *Chemical Engineering Journal*, vol. 161, no. 1, pp. 146–150, 2010, doi: 10.1016/j.cej.2010.04.047.
- [69] H.-J. Kretschmar and W. Wagner, Eds., *International Steam Tables: Properties of Water and Steam based on the Industrial Formulation IAPWS-IF97*, 3rd ed. Berlin, Heidelberg: Springer Vieweg, 2019.
- [70] Wolfgang Dondorf, *QMS-200 Operating Manual: Prisma Quadupole mass spectrometer*. QME-200.

Anhang

Tabelle 23: Molekülfragmenttabelle für die Zuordnung der Atommassen zu den Fragmenten und deren möglichen Ursprungsmolekülen. Tabellenauszug aus der Produktspezifikation des Prisma QME-200 Quadrupol Massenspektrometers von Pfeiffer Vacuum [70]. Die Schattierung ist den Molekülen zugeordnet. Dunkelgrau N₂, Hellgrau CO₂ und ohne Schattierung H₂O.

Atommassen (m/z)	Molekülfragmente	Mögliche Ursprungsmoleküle	Weitere relevante Atommassen (m/z)
1	H+	H ₂	2
	H+	H ₂ O	18, 17, 16
2	H ₂ ⁺	H ₂	1
12	C+	CO	28, 29
	C+	CO ₂	28, 29, 44
13	CH+	C _x H _y	12, 14, 26, 27 etc.
	C+	CO ₂	28, 29, 44
14	N+	N ₂	28, 29
15	CH ₃ ⁺	C _x H _y	12, 13, 14, 26, 27 etc.
16	O+	O ₂	32, 34
	O+	H ₂ O	17, 18
17	OH+	H ₂ O	16, 18
18	H ₂ O+	H ₂ O	16, 17
22	CO ₂ ⁺⁺	CO ₂	6, 12, 28, 29, 44
26	C ₂ H ₂ ⁺	C _x H _y	12, 13, 14, 24, 27
27	C ₂ H ₃ ⁺	C _x H _y	12, 13, 14, 24, 26
28	N ₂ ⁺	N ₂	7, 14, 29
29	C ₂ H ₅ ⁺	C _x H _y	12, 13, 14, 24, 26, 27, 28
	¹⁴ N ¹⁵ N+	N ₂	7, 14, 28
30	C ₂ H ₆ ⁺	C ₂ H ₆	12, 13, 14, 24, 26, 27, 28, 29
31	C ₂ H ₂ OH+	C ₂ H ₃ OH	26, 28, 29
32	O ₂ ⁺	O ₂	8, 16, 34
39	C ₃ H ₃ ⁺	C _x H _y	12, 13, 14, 24, 26, 27, 28, 38
40	Ar+	Ar	36, 38
	C ₃ H ₄ ⁺	C _x H _y	12, 13, 14, 24, 26, 27, 28, 38, 39
41	C ₃ H ₅ ⁺	C _x H _y	12, 13, 14, 24, 26, 27, 28, 38, 39
42	C ₃ H ₆ ⁺	C _x H _y	12, 13, 14, 24, 26, 27, 28, 38, 39
43	C ₃ H ₇ ⁺	C _x H _y	12, 13, 14, 24, 26, 27, 28, 38, 39
44	CO ₂ ⁺	CO ₂	6, 12, 28, 29
45	¹³ CO ₂ ⁺	CO ₂	6, 12, 28, 29, 44

Plausibilisierung Druckmesswerte durch Bestimmung der Reaktorleckage

Für die Plausibilisierung der Druckmesswerte wird bei Betriebspunkt BP1 und Betriebspunkt BP2 das Synthese- und subsequente Dissoziationsexperiment bei gleichen p,T-Bedingungen aber ohne H₂O im Reaktor wiederholt. Der Reaktordruck für die Synthese ist auf Abbildung 51 dargestellt. Die Dissoziationsdruckkurven sind auf Abbildung 52 ersichtlich. Wie bereits im Ergebniskapitel klar geworden, treten mit tieferen Temperaturen vermehrt Leakage Probleme auf. Die Leckagerate ist zu hoch, als das durch die Druckdifferenz zwischen trockener und nasser Prozessführung die Gasaufnahme über den Differenzdruck seriös bestimmt werden könnte. Außerdem kommt für die Synthesedruckmessung ein Druckmessumformer mit einem Messbereich von 0 bar(a) bis 100 bar(a) zum Einsatz, was für eine präzise Messung der Gasaufnahme nicht ausreichend ist.

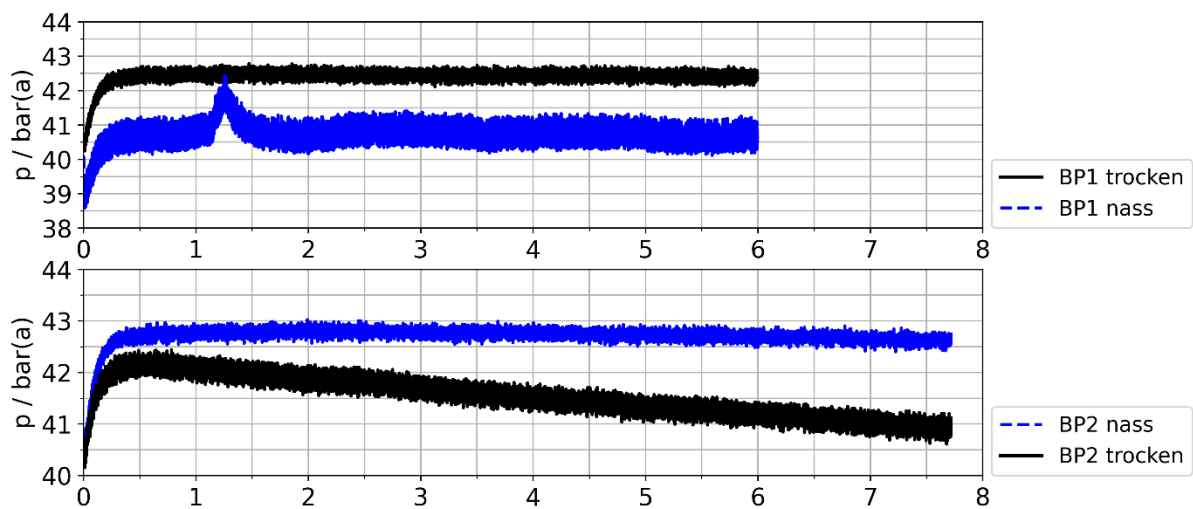


Abbildung 51: Gegenüberstellung des Synthesedruckverlaufs für Betriebspunkt 1, (Nr. 30 und Nr. 32_2), und Betriebspunkt 2, (Nr. 34 und Nr. 35). Aufgrund der tieferen Klimaschranktemperatur $T_0 = -44\text{ °C}$ bei BP2 im Vergleich zu $T_0 = -35\text{ °C}$ bei BP1. Treten vermehrt Leakageprobleme auf. Bei der trockenen Prozessführung BP2 tritt eine erheblich größerer Leakage auf. Der Druck sinkt um mehr als 1 bar über den gesamten Synthesezeitraum. Der Druckanstieg von BP1 nass resultiert aus dem kurzzeitigen Ausfall des Klimaschranks und der Erwärmung des Reaktorvolumens.

Auf dem oberen Diagramm von Abbildung 52 sind die Dissoziationsdruckkurven von BP1 in trockener und nasser Prozessführung ersichtlich. Der Druckanstieg der trockenen BP1 Kurve resultiert rein aus der thermischen Expansion des Gases durch den Start der Heizrampe nach den ersten 60 min. Die blaue Dissoziationsdruckkurve ist um den Anteil des freigesetzten Gases aus dem dissoziierenden Gashydrat höher. Für BP2 kann dieser Vergleich nur bis $t = 1,25\text{ h}$ gezogen werden, weil danach aufgrund einer Leakage der Druck für die trockenen BP2 Prozessführung auf 0 bar(g) sinkt.

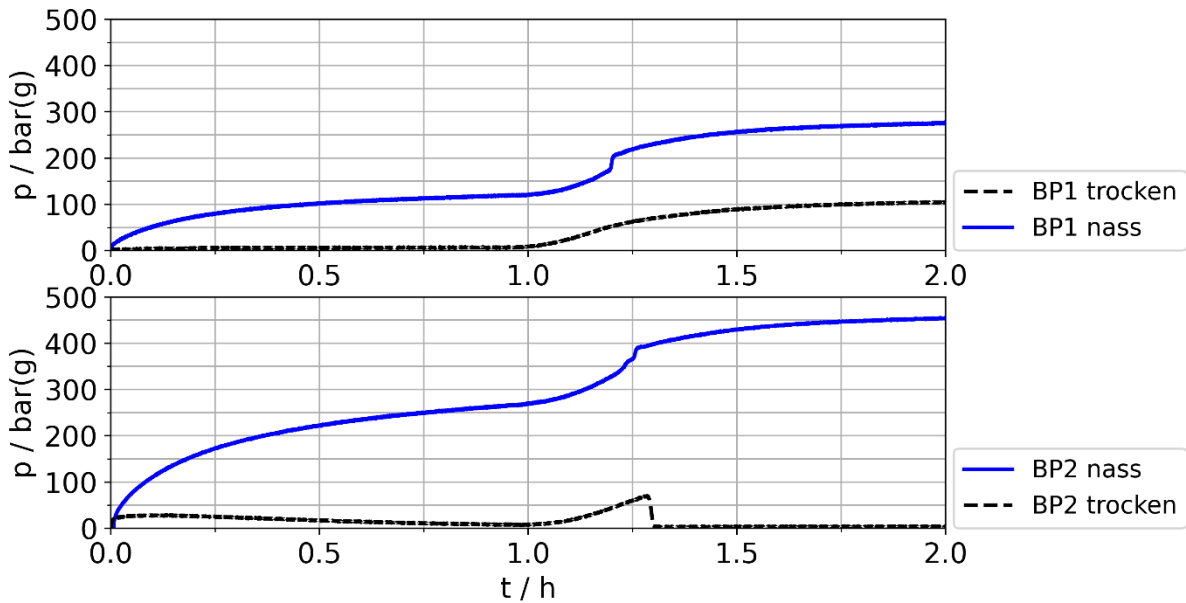


Abbildung 52: Gegenüberstellung der Dissoziationsdruckkurven für BP1 und BP2 jeweils mit nasser, (blau) , und trockener, (schwarz), Prozessführung. Nach den ersten 60 min wird jeweils die Heizrampe gestartet. Bei der trockenen BP2 Prozessführung sinkt der Druck nach 1,25 h aufgrund einer Leckage auf 0 bar(g). Bei Vergleich der BP1 Dissoziationsdruckkurven kann der Druckanstieg aufgrund des freigesetzten Gases aus dem dissoziierenden Gashydrat gut nachverfolgt werden.

Learnings und Anknüpfungspunkte

- Ab einer Klimaschranktemperatur von $T_0 < -35\text{ °C}$ funktioniert die Kamera nicht mehr.
- Der Glasinnenzyylinder des Reaktors beschlägt auf der Höhe des Substrattellers während des Induktionszeitraumes. Gute Fotoaufnahmen werden dadurch deutlich erschwert.
- Große Verdampfungsraten durch einen hohen Temperaturgradient führen zu mehr Beschlag am Innenzyylinder.
- Ist das Beschlagen des Innenzyinders gelöst, könnte über die Beobachtung des Substrattellers der Einfluss der Verdampfungsrates auf die Induktionszeit untersucht werden.
- Bei Klimaschranktemperaturen $< -35\text{ °C}$ treten zunehmend Leckage Probleme auf. Eine federbelastete Spannvorrichtung könnte helfen, weil die maximale Vorspannung vor Versuch Start nicht ausreicht, um die Flächenpressung an den O-Ringen bei tiefen Temperaturen aufrecht zu erhalten.
- Das Peltierelement funktioniert mit dem bestehenden Reaktorsetup nur bedingt bei minimalen Leistungen. Die konvektive Wärmeabfuhr an der heißen Peltierseite ist nicht ausreichend.
- Der Substratteller sollte nach jedem Experiment mit einem feinen Schleifpapier zur Neutralisierung eines etwaigen Memoryeffekts geschliffen werden.
- Tests mit anderer Prozessführung wären interessant. In dieser Arbeit wird der Reaktordruck von Anfang an auf den Synthesedruck gestellt und anschließend die gewünschte Synthesetemperatur angefahren. So kann sich beispielsweise bei ungünstigem Temperaturgradient Setting eine initiale Hydratschicht bilden, während die

gewünschte Ziel-Synthesetemperatur noch angefahren wird. Wird zuerst die Zielsynthesetemperatur angefahren und dann der Synthesedruck beaufschlagt, kann sich kein Gashydrat bilden, weil der stabile Phasenbereich bei Atmosphärendruck nicht erreicht wird. Stattdessen wird beobachtet, wie sich dendritische Eiskristalle auf dem Substrat bilden, Abbildung 53. Der Syntheseprozess von Gashydrat auf einer initialen Eisstruktur kann durch Anpassung der Prozessführung beispielsweise untersucht werden.



Abbildung 53: Ausbildung dendritischer Eiskristalle auf dem Substratteller von ausgewählten Vorversuchen. Die Kristalle bilden sich während das Substrat auf die Synthesezieltemperatur von $T_t = -35\text{ °C}$ gefahren wird. Die Verdampfungstemperatur beträgt $T_b = 20\text{ °C}$. Der Reaktor ist mit dem $\text{N}_2 + \text{CO}_2$ Gasgemisch gespült und es herrscht Atmosphärendruck während sich die Kristalle bilden.

Versuchsaufbau

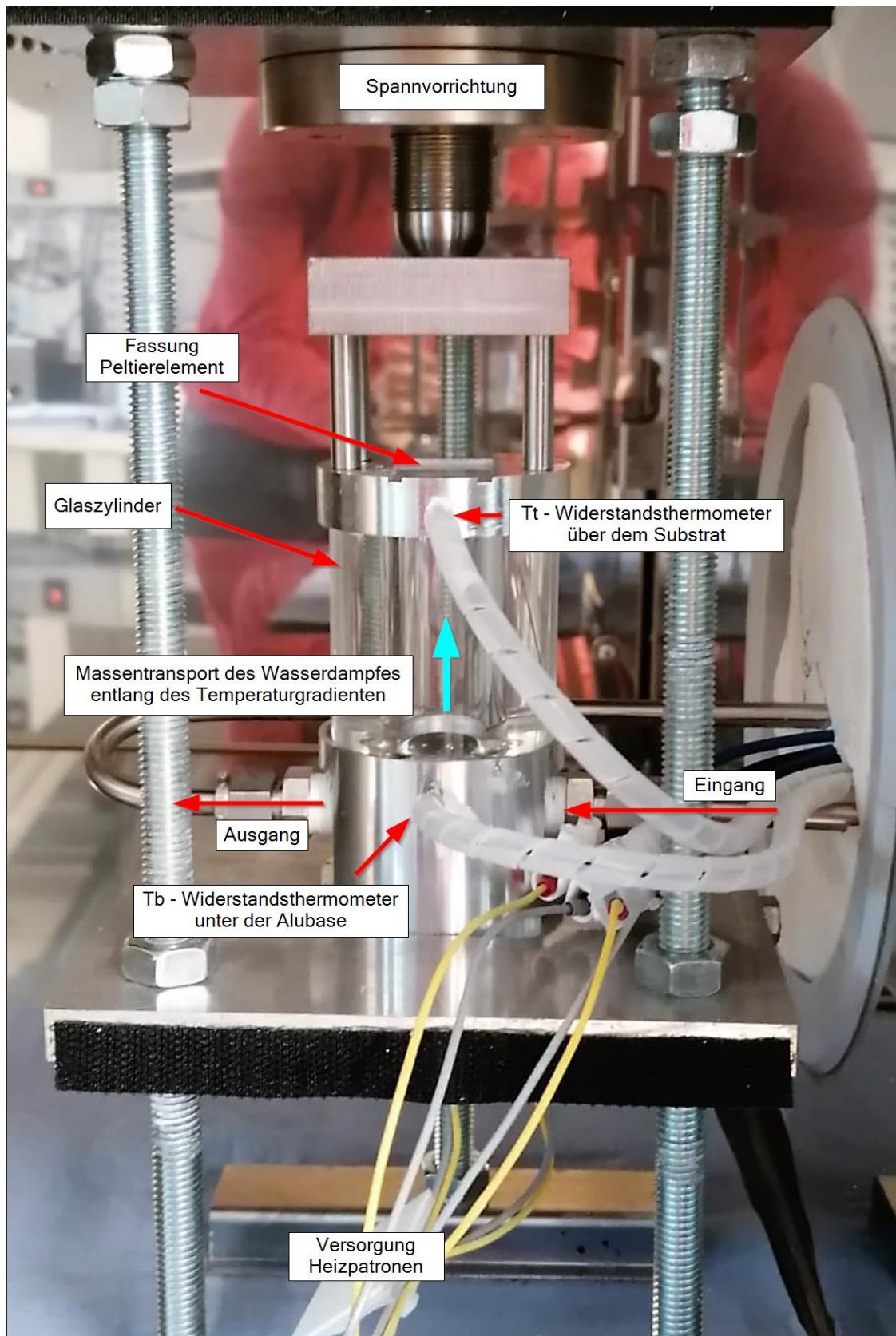


Abbildung 54: Reaktor im Klimaschrank. Die Leitungen werden durch das Handloch isoliert auf die Außenseite des Klimaschranks geführt wo sich die Absperrorgane und die gesamte Messtechnik befindet.

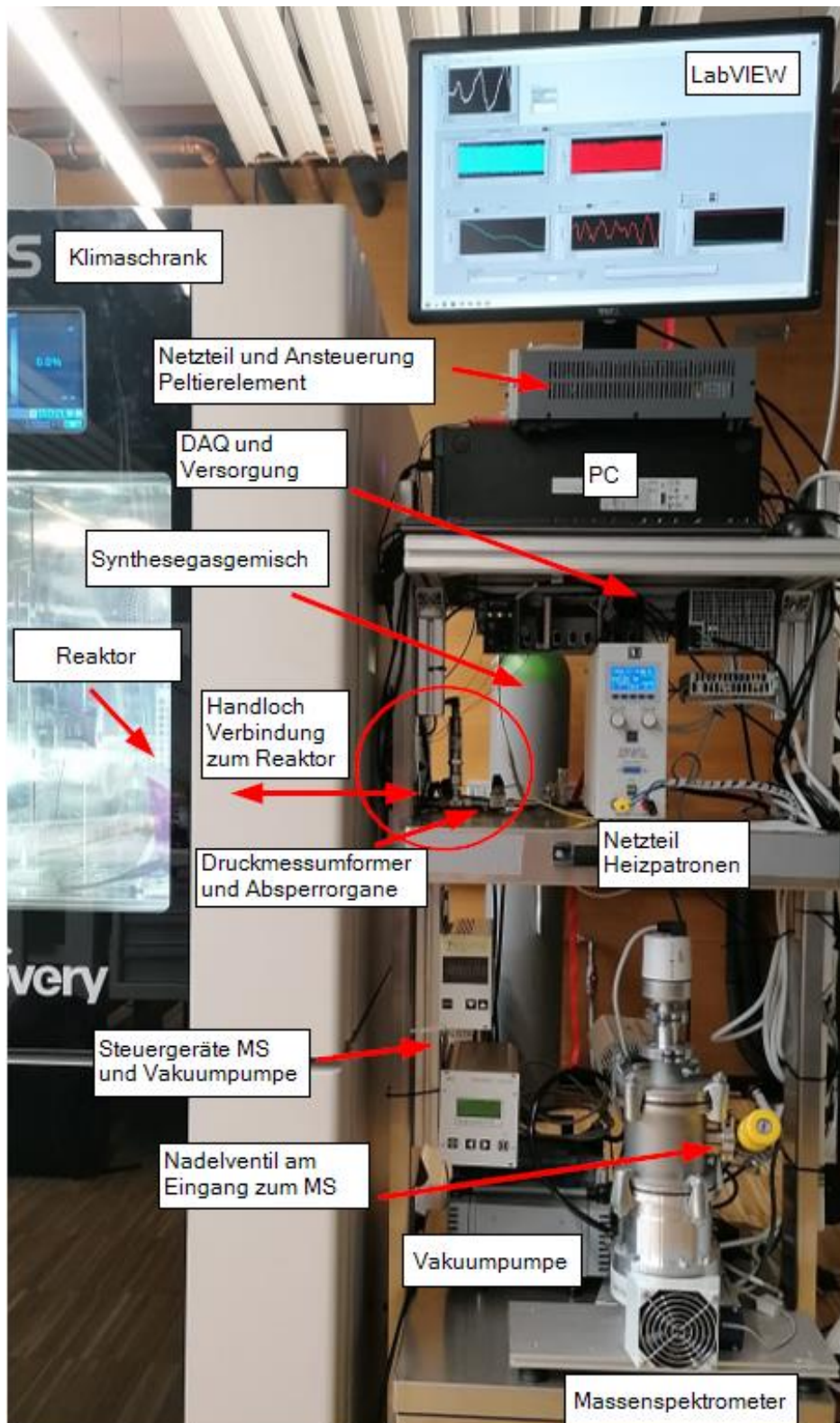


Abbildung 55: Überblick auf das gesamte Versuchsssetup. Der Reaktor aus Abbildung 54 befindet sich im Klimaschrank. Übe das Handloch führen alle Verbindungen nach außen zu der Messtechnik. Direkt am Schrank sind die Druckmessumformer und Absperrorgane. An dieser Stelle ist die Gasflasche mit dem Synthesegasgemisch angeschlossen. Am Ausgang kann gegen Atmosphäre entlüftet oder Richtung Nadelventil des Massenspektrometers geöffnet werden.

Tabelle 24: Messmitteltabelle.

Variable	Messmittel	Messmitteltabelle:	Spezifikation	Hersteller	Typ Nr.	Genauigkeit
T _b	Widerstandsthermometer	PT100, Klasse A	1,5mmx15mm, Aluoxid	RS PRO	611-7839	+/-0,15 +0,002*T
T _t	Widerstandsthermometer	PT100, Klasse A	1,5mmx15mm, Aluoxid	RS PRO	611-7839	+/-0,15 +0,002*T
p _s	Druckmessumformer	PXM 459 - 100 BAI	0 bar(a) - 100 bar(a)	OMEGA	PXM459-100BAI	+/-0,08 %FS
p _d	Druckmessumformer	PXM 459 - 350 HGI	0 mbar(g) - 350 mbar(g)	OMEGA	PXM459-350HGI	+/-0,08 %FS
MS	Massenspektrometer	QME 200	Faraday Detektor	Pfeiffer Vacuum	PTM2850 3	-
-	Kamera	FUJI		FUJI		

Tabelle 25: Arbeitsmittel.

Arbeitsmittel	Typ	Spezifikation	Hersteller	Typ Nr.
Klimaschrank	DM340 C ES	-70°C bis 180°C, Luftfeuchteregelung	ACS	T4468
Peltierelement	QC-31-1.4-8.5MS	17,8 W	QUICK-OHM	508234
Elektrische Heizelemente	Zylindrische Heizpatronen	150 W	-	-
Pipette	Reference 2	0,5 bis 10 µL	Eppendorf	-

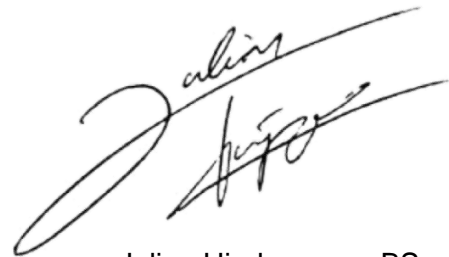
Tabelle 26: Arbeitsstoffe.

Arbeitsstoff	Medium	Spezifikation	Hersteller
Gasgemisch	0,85 N ₂ + 0,15 CO ₂	15,01 % CO ₂ +/- 0,3 mol %	Air Liquide
Deionisiertes Wasser	H ₂ O	-	-

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.

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Julian Hinderegger', written in a cursive style.

Julian Hinderegger, BSc

Dornbirn, am 17.12.2022