

# Wenn Erdgas fest wird

## Die Rolle der Temperierung bei der Untersuchung von Gashydratbildung



Carsten Persner

Wasser und einige Gase bilden unter bestimmten Randbedingungen wie hohem Druck und niedrigen Temperaturen eine feste Verbindung: Gashydrat. Bereits 1810 gelang es dem britischen Naturforscher Sir Humphrey Davy eher zufällig, eine derartige eisähnliche Substanz (Chlorhydrat) herzustellen, indem er Chlorgas unter Druck durch Wasser perlen ließ. Für mehr als ein Jahrhundert galten Gashydrate jedoch als chemische Kuriosität und wurden kaum beachtet. In den 30er Jahren des 20. Jahrhunderts wurden sie in der Öl- und Gasindustrie bekannt, als sich herausstellte, dass unbeabsichtigte Gashydratbildung für Transportprobleme in Pipelines verantwortlich war. Es bildete sich bei herabgesetzten Temperaturen (auch oberhalb 0°C) festes Gashydrat aus unter Druck stehendem Gas (vorwiegend Methan),

verstopfte die Leitungssysteme und sorgte für nachhaltige Betriebsstörungen. Vor diesem Hintergrund initiierte die American Gas Association in den 40er Jahren ein ausgedehntes Forschungsprogramm mit dem Ziel einer systematischen Untersuchung der Hydratbildungsbedingungen. Diese Problematik ist bis heute Thema zahlreicher Forschungsvorhaben.

Eine neue Dimension erhielt die Hydratforschung durch die Entdeckung natürlicher Gashydrat-Lagerstätten im sibirischen Permafrostboden Mitte der 60er Jahre. Aufgrund theoretischer Überlegungen wurden von russischen Wissenschaftlern in den 70er Jahren natürliche Vorkommen von Methanhydraten in den Weltmeeren postuliert. Beprobungen vom Meeresboden im Schwarzen Meer und vor Mittelamerika konnten dies in den 80er Jahren belegen. Wichtige Fragestellungen dabei sind die mögliche Nutzung als zukünftige Energieressource und die Wechselwirkung der Methanhydrate mit dem Klima.

### Gashydratbildung

Gashydrate sind nicht-stöchiometrische Verbindungen, wobei die Wassermoleküle (sogenannte Struktur-moleküle) Käfigstrukturen aufbauen, in denen Gasmoleküle (als Gastmoleküle) eingeschlossen sind (Abb. 1). Sie werden deshalb auch Einschlussverbindungen oder Clathrate (lat.: clatratus = Käfig) genannt. Bisher sind drei unterschiedliche Kristallstrukturen von Gashydraten bekannt. Generell können Gashydrate bei ihrer Bildung gleichzeitig verschiedene Gasmoleküle in getrennten Käfigen einbauen. Neben Methan sind es in der Natur vor allem

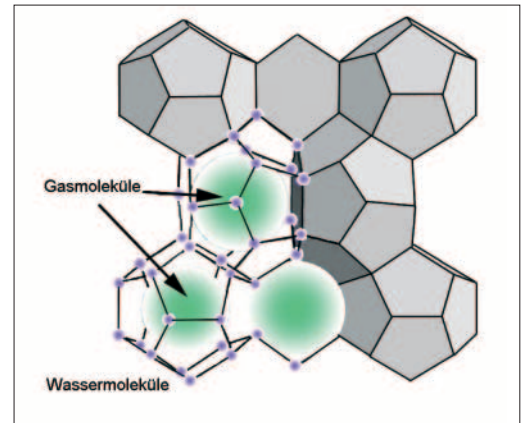


Abb. 1: Schematische Darstellung der Gashydratstruktur

Schwefelwasserstoff, Kohlendioxid und seltener höhere Kohlenwasserstoffe.

Zur Bildung von Gashydrat sind neben der Verfügbarkeit einer ausreichenden Menge von Gas und Wasser die Druck-Temperatur-Bedingungen die entscheidenden Faktoren. Gashydrate sind nur bei hohen Drücken und relativ niedrigen Temperaturen stabil.

Die in Gaspipelines unerwünschte Bildung der Gashydrate lässt sich durch Inhibitoren verhindern oder zumindest verzögern. Man unterscheidet drei Arten:

- Thermodynamische Inhibitoren wie Methanol oder Glykole verhindern die Hydratbildung.
- Kinetische Inhibitoren (funktionalisierte Polymere wie PVP oder PVCap) verzögern das Kristallwachstum.
- Spezielle Inhibitoren vermindern die Anzahl der Kristallkeime.

### Ein Beispiel aus der Forschung

Im Mittelpunkt einer Reihe von Forschungsarbeiten am Institut für Technische Thermodynamik und Kältetechnik der Universität Karlsruhe (TH) stehen Untersuchungen zur thermodynamischen Stabilität und Kinetik der Gashydratbildungsprozesse. Die Problematik besteht in der Suche nach geeigneten Inhibitoren zur Vermeidung oder Verlangsamung der Hydratbildung unter typischen Betriebsbedingungen der Gewinnung, des Transportes sowie der Speicherung von Erdgas. Diese sind in der Regel hohe Drücke bis 250 bar und



Abb. 2: Anschlüsse des Lauda Proline RP 890 C an das Reaktorsystem

niedrige Außentemperaturen bis unter  $-40^{\circ}\text{C}$ .

In der zur Zeit laufenden Arbeit von Dipl.-Ing. Christoph Windmeier sollen Einflüsse von Zusätzen in der flüssigen Phase auf die Kinetik der Gashydratbildung untersucht werden. Zur Herstellung der Gashydrate wird ein Hochdruck-Edelstahlreaktor mit Doppelmantel verwendet. Die Temperierung des Reaktors im Bereich bis  $-30^{\circ}\text{C}$  erfolgt mit einem Lauda Proline RP 890 C Kältethermostaten. Dieser ist über isolierte Metallschläuche mit dem gesamten System verbunden (Abb. 2). Hier zeigen sich schon einige Vorteile des Lauda Proline Gerätes. Aufgrund der hohen Kälteleistung durch das SmartCool System werden nicht nur der Reaktor, sondern auch noch ein Bypass für Onlineanalysen und die Lager des Rührermotors zuverlässig gekühlt. Die starke VarioFlex Druck- und Saugpumpe sorgt für eine gleichmäßige Temperaturverteilung und

erlaubt es, das System halb offen zu betreiben. Zudem können die Anschlüsse seitlich aus dem Thermostaten herausgeführt werden, was die Installation vereinfacht hat.

Die Phasengleichgewichte des Systems Gas – Flüssigkeit müssen für die Untersuchungen am jeweiligen Gleichgewichts-(Arbeits-)punkt stabilisiert werden. Dieser Punkt ist durch die Temperatur  $T_a$  und den Druck  $p_a$  definiert (Abb. 3). Um den Arbeitspunkt zu erreichen, gibt es zwei Möglichkeiten. Der Druck  $p_a$  kann vorgegeben sein, dann muss die Temperatur an  $T_a$  herangeführt werden. Oder die Temperatur  $T_a$  wird im System eingestellt und der Druck

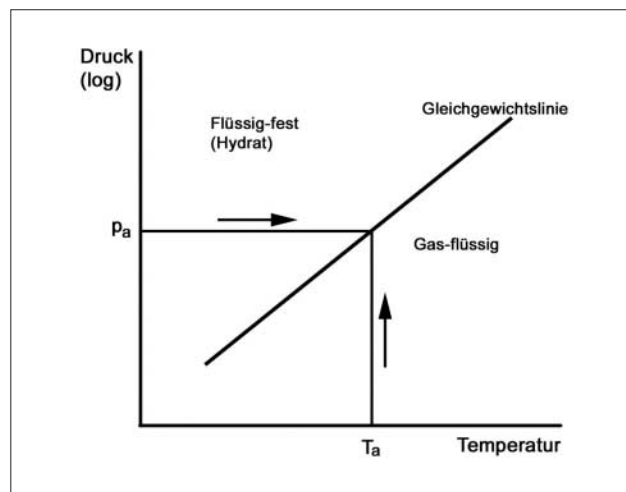


Abb. 3: Schematisches Gleichgewichtsdiagramm zur Gashydratbildung

wichtige Informationen wie Füllstand oder Pumpenstufe angezeigt.

### Fazit

Nur die Kombination aus hoher Kälteleistung, starker Pumpe sowie flexiblem Schnittstellenkonzept mit einfacher Bedienung ermöglicht die optimale Anpassung des Lauda Proline RP 890 C Kältethermostaten an das Reaktorsystem. Die exakte Erreichung der benötigten Temperatur in entsprechend kurzer Zeit ist die Bedingung für die Untersuchungen zur Kinetik der Gashydrate.

### Literatur

Armin Rock: „Experimentelle und theoretische Untersuchung zur Hydratbildung aus Gasgemischen in inhibitorhaltigen wässrigen Lösungen“, Dissertation Universität Karlsruhe 2002, Fortschritt-Berichte, VDI Verlag Düsseldorf 2003  
E.D. Sloan Jr.: „Clathrate Hydrates of Natural Gases“, 2<sup>nd</sup> ed., M. Dekker, New York 1998

### Dr. Carsten Persner

Lauda Dr. R. Wobser GmbH & Co. KG  
Postfach 1251  
97912 Lauda-Königshofen  
dr.persner@lauda.de  
www.lauda.de



Abb. 4: Einbindung der Lauda Command Konsole in die Anlagensteuerung

erhöht, bis die Kristallisation beginnt. In beiden Fällen ist es entscheidend, dass die benötigte Endtemperatur schnell erreicht und dann mit einer hohen Konstanz gehalten wird, auch wenn schlagartig Kristallisationswärme im Reaktor frei wird. Aufgrund der hohen Leistungsreserven (830 W Kühlleistung bei  $-30^{\circ}\text{C}$ ) meistert der Lauda Proline RP 890 C diese Aufgabe spielend.

Die Kontrolle des Gesamtsystems erfolgt mit LabView über die RS232 Schnittstelle, wobei die Einbindung des Proline RP 890 C ohne Probleme mit dem hierfür im Internet unter [www.lauda.de](http://www.lauda.de) kostenlos verfügbaren Treiber gelang. Zur direkten Überwachung des Temperaturverlaufs wird die Command Konsole der Proline Thermostate verwendet. Das abnehmbare Bedienteil wurde in die Anlagensteuerung integriert, was bei keiner anderen Thermostatenlinie auf dem Markt so verwirklicht werden könnte (Abb. 4). Auf dem großen LCD-Display werden neben der Solltemperatur sowie der internen und externen Temperatur auch andere

### Keywords

Gase, Temperieren, Gashydrate, Chlorhydrate, Kältethermostat