

Abschlussbericht SUGAR II

(B: Submarine Gashydrat-Lagerstätten: Erdgasproduktion und CO₂-Speicherung)

Zuwendungsempfänger: GEOMAR Helmholtz-Zentrum für Ozeanforschung Kiel

Vorhabenbezeichnung: Strategien und Techniken zur Förderung von Erdgas aus Methanhydratlagerstätten durch CO₂-Injektion

Förderkennzeichen: 03SX320A

Laufzeit des Vorhabens: 1.8.2011 – 31.7.2014

I. Kurze Darstellung

1. Aufgabenstellung

Ziel der Arbeiten am GEOMAR war die Entwicklung von Technologien und Strategien, um Erdgas aus Gashydraten zu produzieren und CO₂ in Gashydraten zu speichern. Dazu wurden am GEOMAR sowohl numerische Simulationen in Teilprojekt B1, als auch Experimente in Hochdrucklaboren in Teilprojekt B2 eingesetzt. Für die Projektphase wurden die folgenden Arbeitsziele definiert:

B1:

- a) Erweiterung und Aktualisierung der Basisdatensätze, insbesondere Erarbeitung konkreter Lagerstätten-Beispiele;
- b) Verbesserung der mathematischen Algorithmen im Simulationscode (basierend auf Ergebnissen von B2) und Implementierung konkreter Technologiekomponenten zum Hydratabbau;
- c) Entwicklung und Optimierung von Strategien zur Ausbeutung konkreter Gashydratlagerstätten;
- d) Hinweise für die technische Entwicklung von Bohr- und Fördersystemen sowie zu Sicherheitsaspekten der Abbautechnologien.

B2:

- a) a) Verbesserung der Effizienz, Ausbeute und Kinetik der Hydratumwandlung durch kombinierte Verfahrensweisen von CO₂- und Wärmezufuhr (z.B. überkritisches CO₂) sowie lokaler Druckentlastung und Einsatz von Polymeren;
- b) Untersuchung des Einflusses der Permeabilität des Multiphasensystems Sediment-Wasser-Gas-Hydrat auf den Prozess und seine Veränderung während der Hydratumwandlung;
- c) Identifikation des Einflusses von Heterogenitäten (z.B. Ausbildung von kleinen Rissen/Störungen) im hydrathaltigen Sediment während des Abbauprozesses durch Einsatz miniaturisierter CH₄-CO₂-Sensorik im großvolumigen Reaktor;
- d) Verbesserung der Prozessparametrisierung für die numerischen Feldsimulationen in B1 und die Entwicklung von Produktions-Bohrtechnologie in B3.

2. Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde

Durch den Aufbau der Gashydratlabore in der ersten Phase des SUGAR-Projekts stand eine adäquate Plattform für die Bearbeitung der Problemstellungen zur Verfügung. Diese Labore zeichnen sich besonders durch die Vielseitigkeit der vorhandenen Ausrüstung aus: Die Möglichkeit der Kombination von experimentellen Arbeiten auf unterschiedlichen Skalen (1 mL – 200 L) unter Verwendung verschiedener Monitoring-Techniken (z.B. Raman-

Mikroskopie, MRI) war von erheblicher Bedeutung für das Erreichen der Projektziele. Notwendige Anpassungen der Apparatur und der Messprozeduren an die Anforderungen der Aufgabenstellung konnten aufgrund der Expertise der Projektmitarbeiter und der beauftragten Firmen in einem angemessenen Zeitraum durchgeführt werden. In SUGAR II wurde eine enge Kopplung zwischen numerischen und experimentellen Arbeiten angestrebt. Mit den ebenfalls in SUGAR entwickelten Modellen und Simulationsplattformen konnte die Versuchsauswertung in SUGAR II durchgeführt und die Modelle wiederum basierend auf den experimentellen Ergebnissen verbessert werden. Durch den Kontakt der Projektmitarbeiter zu internationalen Arbeitsgruppen im Bereich der Gashydratforschung (z.B. IFREMER, USDOE, NOCS, GIEC, TECHNION) und den Besuch internationaler Kongresse konnten neue Entwicklungen und Erkenntnisse, die für das Projekt von Bedeutung sind, zeitnah identifiziert und in die Projektarbeit integriert werden.

3. Planung und Ablauf des Vorhabens

Die im Antrag definierten Inhalte sowie die Zeitplanung wurden eingehalten. Änderungen in der Vorhabenplanung betreffen vor allem zusätzlich durchgeführte Experimente, die sich aus dem Bekanntwerden zusätzlicher Informationen ergeben haben. Während der Projektlaufzeit sind zwei Feldtests zur Gashydratförderung durchgeführt worden: (1) In Alaska wurde 2012 durch ein Konsortium aus der Firma ConocoPhillips, dem US-amerikanischen Department of Energy (USDOE) und der japanischen Institution JOGMEC Methan aus in Permafrost lagernden Gashydraten durch eine Kombination von Druckentlastung und der Injektion eines N_2/CO_2 -Gemisches gefördert; (2) vor der japanischen Küste führte JOGMEC im Jahr 2013 den ersten Feldtest zur Gashydratförderung aus marinen Gashydraten mittels Druckentlastung durch. Die Erkenntnisse aus diesen beiden Feldtests sind in die Planung der in SUGAR II durchgeführten Experimente eingeflossen. Aufgrund der guten Produktionsergebnisse des Alaska-Feldtests wurde deshalb zusätzlich zur im Projektantrag beschriebenen Injektion von warmem, überkritischem CO_2 auch die Injektion von N_2/CO_2 -Gemischen untersucht. Darüber hinaus ist in beiden Feldversuchen eine unvorhergesehene hohe Wasser- und Sandproduktion aufgetreten. Insbesondere im japanischen Feldtest ist Sandproduktion, verursacht durch Verformung der Bohrlochumgebung und Feststofffluidisierung, zu einem im Vorfeld nicht erwarteten kritischen Problem geworden und hat zu einem frühzeitigen Abbruch des Feldversuchs geführt. Die Erfassung von geomechanischen Parametern in den Experimenten ist daraufhin als einer der Schlüsselfaktoren für das Design von wirtschaftlichen und sicheren Abbaustrategien identifiziert worden. Dies bezieht sich unter anderem auf die gashydratabhängige Sedimentfestigkeit unter dynamischen Produktionsbedingungen. Durch eine kostenneutrale Umwidmung der beantragten Projektmittel konnte die Laborausstattung durch entsprechende geomechanische Testanlagen erweitert werden. Auf Seiten der Reservoir- und Demonstratormodellierung wurde abweichend von der Darstellung im Projektantrag zur Durchführung der Simulationen vorrangig die FEM Software *COMSOL Multiphysics* angewendet, die sich nach eingehender Prüfung durch die Projektpartner Fraunhofer UMSICHT, GFZ und GEOMAR als vorteilhaft gegenüber CMG STARS herausgestellt hat. Die Vorteile bestehen in der Hauptsache aus einer erhöhten Flexibilität in Bezug auf die Implementierung Gashydrat-spezifischer Gleichungen und Prozesse, da CMG STARS zu sehr auf herkömmliche Lagerstätten und Technologien festgelegt ist und keine Adaptionen erlaubt.

4. wissenschaftlicher und technischer Stand, an den angeknüpft wurde

Der Abbau von natürlichem Gashydrat durch Injektion von CO_2 stellt einen Ansatz dar, um das darin gebundene Methangas als eine insgesamt CO_2 -neutrale Energiequelle zu erschließen. Dieser Ansatz wurde in der ersten Phase von SUGAR untersucht und als aussichtsreich eingestuft (siehe Schlussbericht SUGAR I und darin aufgeführte Referenzen). Da aus Laboruntersuchungen bekannt war, dass der direkte Austausch von Methan als

Gastmolekül im Hydrat durch CO₂ recht langsam verläuft (Hirohama et al., 1996; Graue et al., 2006; Zhou et al., 2008), wurden in der ersten SUGAR Phase unterschiedliche Verfahren zur Beschleunigung der Umwandlungsreaktion entwickelt und getestet, mit dem Ziel geeignete Methoden für den industriellen Hydratabbau zu identifizieren. Im Einzelnen waren dies: die in-situ Methanverbrennung, die Warmwasserzufuhr mittels des Mammutpumpen-Prinzips, die Zugabe von Polymeren und die Injektion von warmem CO₂. Dabei wurden Experimente zur Untersuchung der Effekte auf mikroskopischer, also auf molekularer und Porenskala, sowie auf makroskopischer Skala bis zu ca. 200 L Volumen und mit reinen Hydraten sowie in Sedimentmatrix durchgeführt. Zusammenfassend haben unsere Laborarbeiten gezeigt, dass die Anwendung eines individuellen Verfahrens zur Erdgasproduktion aus Methanhydraten, nämlich Druckerniedrigung, Wärmezufuhr oder CO₂-Injektion alleine, nur zu mäßigen Förderraten führen wird. Dieses Ergebnis hat sich in unseren numerischen Abbau-Simulationen sowie den Simulationen internationaler Kollegen (Moridis et al., 2008a; Moridis et al., 2008b; Konno et al., 2010) bestätigt. Demgegenüber deuteten die Ergebnisse aus der ersten SUGAR Phase an, dass durch eine geeignete Kombination der Verfahren eine stark verbesserte Erdgasproduktionsrate erzielt werden kann. Die für die Untersuchung dieser Verfahren notwendige Infrastruktur wurde im Rahmen der ersten SUGAR-Phase am GEOMAR ausgebaut, etabliert und validiert: Es standen sowohl für Gashydratthematiken optimierte Simulationsprogramme zur Verfügung, als auch eine flexible und vielseitige Laborausstattung für Hochdruckexperimente, die auf der in der ersten Projektphase entwickelten Hochdruckanlage NESSI (Deusner et al., 2012; Kossel et al., 2013) basiert.

Während des Projektes wurden keine bekannten fremden Konstruktionen, Verfahren und Schutzrechte benutzt.

5. Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Während der Projektlaufzeit bestand eine enge Zusammenarbeit mit den weiteren Partnern des SUGAR-Projektes. Unter anderem auf den regelmäßigen Projekt- und Teilprojekttreffen erfolgte der für das Projekt notwendige Informationsaustausch und bestand die Möglichkeit zu intensiven Diskussionen über die Projektaufgaben. Eine besonders intensive Kooperation wurde mit Partnern aus den Teilprojekten A2 (BGR, GEOMAR, MARUM: Bereitstellung von Basisdaten für die Erstellung der Modellagerstätten), B1 (UMSICHT: Austausch von Simulationsmodellen) und B2 (GZG: Shrinking Core Modell, GFZ: Durchführung gemeinsamer Experimente, CONTROS: Sensorentwicklung) etabliert. Desweiteren bestand eine enge inhaltliche Zusammenarbeit mit der Firma APS GmbH, welche mit der Konstruktion der geomechanischen Testapparaturen beauftragt war. Diese Zusammenarbeit mündete in die Entscheidung der APS, an der dritten SUGAR-Projektphase als eigenständiger Partner teilzunehmen, um ihr Produktangebot für Gashydrat-relevante Anwendungen ausbauen zu können.

Auf internationaler Ebene konnten Kontakte zu führenden Institutionen der Gashydratforschung ausgebaut werden. Dazu zählt allgemein der Austausch mit Wissenschaftlern auf internationalen Konferenzen sowie die Teilnahme an spezialisierten Workshops. Zum Thema Mischhydrate und Hydratumwandlung besteht eine Kooperation mit der Arbeitsgruppe von Livio Ruffine am IFREMER (Frankreich). Für den Themenkomplex Geomechanik konnten Zusammenarbeiten mit Assaf Klar und Shun Uchida vom TECHNION (Israel) sowie mit Shubhangi Gupta (TU München) begonnen werden, die geomechanische Simulationen betreffen. In Hinblick auf die technische Realisierung von Geomechanik-experimenten und die Implementierung von elektrischer Widerstandstomographie (ERT) erwiesen sich mehrere Diskusstreffen mit Wissenschaftlern vom NOCS (Großbritannien) als hilfreich. Durch die Bewilligung einer Joint Research Group von Instituten der Helmholtz Gemeinschaft (HGF) und der Chinesischen Academy of Sciences (CAS) zum Thema „*Characterization and Energy Production Strategies of Gas Hydrate Deposits in the Northern South China Sea*“ entstand ein intensiver Austausch mit Kollegen vom Guangzhou Institute of Energy Conversion (GIEC) und dem Guangzhou Marine Geological Survey. Dr. Ling

Zhang von der Universität Wuhan (China) nutzte sein Auslandsstipendium für einen Forschungsaufenthalt am GEOMAR. Während seines einjährigen Aufenthalts als Gastwissenschaftler beschäftigte er sich mit Fragestellungen zum Wärmetransport während Bohrungen durch Gashydrat-haltiges Sediment. Für einige Wochen war der Student Ruben Martos von der Universität Cadiz (Spanien) zu Gast in den Gashydratlaboren des GEOMAR, um Experimente zu Gashydraten in tonigen Sedimenten durchzuführen. Geplant war außerdem ein gemeinsames Projekt mit dem Südkoreanischen nationalen Gashydratprogramm, in dessen Rahmen ebenfalls gemeinsame Experimente durchgeführt werden sollten. Trotz intensiver Vorarbeiten konnte diese Kooperation letztendlich nicht verwirklicht werden.

Literatur:

Deusner C., Bigalke N., Kossel E., Haeckel M. (2012) Methane production from gas hydrate deposits through injection of supercritical CO₂. *Energies* 5(7), 2112-2140

Graue A., Kvamme B., Baldwin B. A., Stevens J., Howard J., Aspenes E., Ersland G., Husebø J., Zornes D. (2006) Environmentally friendly CO₂ storage in hydrate reservoirs benefits from associated spontaneous methane production. *Offshore Technology Conference*, Houston, USA.

Hirohama S., Shimoyama Y., Wakabayashi A., Tatsuta S., Nishida N. (1996) Conversion of CH₄-hydrate to CO₂-hydrate in liquid CO₂. *Journal of Chemical Engineering of Japan* 29, 1014-1020.

Konno Y., Masuda Y., Hariguchi Y., Kurihara M., Ouchi H. (2010) Key factors for depressurization-induced gas production from oceanic methane hydrates. *Energy & Fuels* 24, 1736-1744.

Kossel E., Deusner C., Bigalke N., Haeckel M., (2013) Magnetic resonance imaging of gas hydrate formation and conversion at sub-seafloor conditions. *Diffusion Fundamentals* 18 (15), 1-4.

Moridis G. J., Collett T. S., Boswell R., Kurihara M., Reagan M. T., Koh C., Sloan E. D. (2008a) Toward production from gas hydrates: current status, assessment of resources, and simulation-based evaluation of technology and potential. *Society of Petroleum Engineers Journal* 114163, 1-43.

Moridis G. J., Collett T. S., Dallimore S. R., Inoue T., Mroz T. (2008b) Analysis and interpretation of the thermal test of gas hydrate dissociation in the JAPEX/JNOC/GSC et al. Mallik 5L-38 gas hydrate production research well. *Geological Society of Canada Bulletin* 585, 1-21.

Zhou X., Fan S., Liang D., Du J. (2008) Replacement of methane from quartz sand-bearing hydrate with carbon dioxide-in-water-emulsion. *Energy & Fuels* 22, 1759-1764.

II. Eingehende Darstellung

1. der Verwendung der Zuwendung und des erzielten Ergebnisses im Einzelnen mit Gegenüberstellung der vorgegebenen Ziele

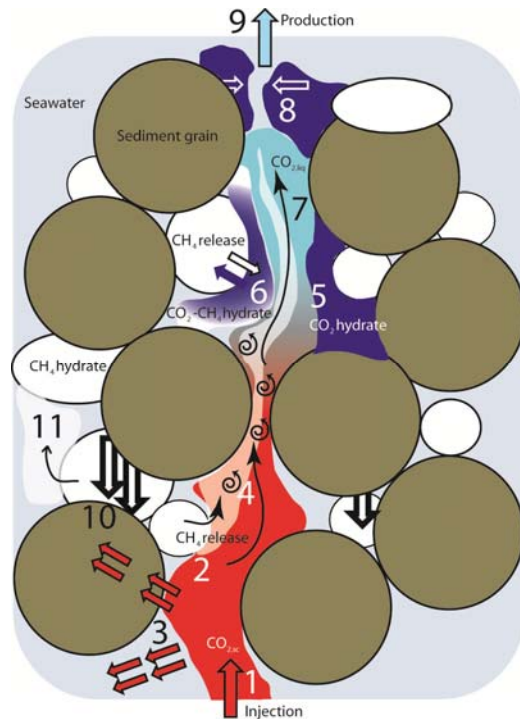
B1:

In Teilprojekt B1 war es zentrales Ziel, die in SUGAR entwickelten Algorithmen und Simulationswerkzeuge zu testen, zu optimieren und auf durchgeführte Experimente, konkrete Lagerstätten und für realistische Abbaustrategien anzuwenden. Zur Prüfung und Weiterentwicklung der Modelle in B1 wurden experimentelle Ergebnisse im Teilprojekt B2, vorrangig aus Hochdruck-Durchflussversuchen, zugrundegelegt. Daten zu realen Lagerstätten wurden aus unterschiedlichen Quellen systematisch zusammengestellt, bewertet und für die Reservoirsimulation aufbereitet. Diese Erweiterung der Basisdatensätze, Implementierung und Nutzung in technisch orientierten Simulationen erfolgte vorrangig in den Arbeitspaketen (AP) B1-1 (Modellentwicklung) und B1-2 (Demonstratorsimulation). In diesen Arbeitspaketen sollten auf der Basis von experimentellen Arbeiten vor allem Neu-Parametrisierungen für die derzeit eingesetzten Modelle zur Beschreibung der Permeabilität in Abhängigkeit der Gashydratsättigung vorgenommen werden und Ausdrücke und Ratengleichungen für alle relevanten Gashydratreaktionen (Dissoziation, Umwandlung, Bildung) geprüft und ggfs. ergänzt werden. Mit diesen Modellergänzungen sollte die Beschreibung der komplizierten Transport-Reaktionsprozesse (Abb.1) für unterschiedliche Skalen und Auflösungen (Kornskala bis Reservoirskala) und gerade auch für lokal und zeitlich veränderliche Prozesse ermöglicht werden.

Abbildung 1:

Prozesse während und nach Injektion von erwärmtem, überkritischem CO_2 :

- 1) Stoff- und Wärme-Eintrag,
- 2) CH_4 -Freisetzung durch Dissoziation nach thermischer Stimulation,
- 3) Wärmeleitung durch Advektion und Konduktion,
- 4) CH_4 -Freisetzung durch Lösung in CO_2 nach chemischer Aktivierung,
- 5) Sekundärhydratbildung,
- 6) CH_4 - CO_2 -Hydrataustausch,
- 7) CO_2 -Phasenwechsel nach Abkühlung,
- 8) Permeabilitätsminderung durch CO_2 -Hydratbildung,
- 9) resultierende CH_4 -Produktion,
- 10) Partikelbewegung nach Zersetzung von lasttragenden Gashydraten,
- 11) Gasfreisetzung durch Gashydratdissoziation in strömungsfernen Bereichen.



Über die grundlegende Parameterabschätzung und Modellvalidierung hinaus wurde auch die technische Prozessentwicklung direkt auf experimentelle Arbeiten gestützt. Technische Parameter, Randbedingungen und Strategien, die in B2 experimentell untersucht und in unterschiedlichen Modellansätzen und Simulationen berücksichtigt wurden, waren u.a. verschiedene Druck-Temperaturbedingungen innerhalb der Lagerstätte, CO₂-Injektionsstrategien und -Injektionsraten, unterschiedliche Zusammensetzungen des Injektionsfluids und Kombinationstechnologien. Basierend auf den grundlegenden Arbeiten in den Arbeitspaketen B1-1 und B1-2 sollten technische Strategien und Empfehlungen für die weitere Verfahrensentwicklung hinsichtlich Bohr- und Fördertechnologie (AP B1-3), Feldentwicklung (AP B1-4), Geomechanik (AP B1-5) und sicherheitsrelevanter Aspekte (AP B1-6) gefunden werden.

Die Arbeiten zur Technologieentwicklung in SUGAR II wurden sehr stark durch Ergebnisse aus den in 2012 und 2013 beendeten Feldtests im Alaska Permafrost und im Nankaigraben vor Japan beeinflusst. Insbesondere der Ignik Sikumi Feldtest unter dem Permafrost Alaskas durch Kombination von Injektion eines N₂-CO₂-Gasgemisches und Druckentlastung wies technologische Ähnlichkeiten mit dem im Rahmen von SUGAR II angestrebten Verfahren auf und wurde schwerpunktmäßig und vergleichend untersucht. Beide Feldtests haben sehr wichtige und teilweise unerwartete Erkenntnisse zur Einrichtung von Produktions- und Injektionsbohrungen, zur Einsetzbarkeit technischer Aggregate und zu Relevanz und Auswirkungen möglicher technischer Probleme geliefert. Beide Feldtests haben außerdem derzeit vorhandene Defizite beim Verständnis von geomechanischen Prozessen während der Gashydratproduktion deutlich gemacht. Die Aspekte Geomechanik und Sicherheitstechnik wurden daher zentral betrachtet und in die verfahrenstechnischen Überlegungen einbezogen (AP B1-5, B1-6).

Die in der 1. Projektphase zusammengestellte Bibliothek mit Algorithmen und Daten zur Kinetik, Thermodynamik, Eigenschaften und Geologie von Gashydraten wurde im Projektzeitraum erweitert und vervollständigt. Die Toolbox steht allen Partnern zur Verfügung und wurde zudem als GEOMAR Bericht sowie in der Weltdatenbank PANGAEA veröffentlicht (Kossel et al., 2013) (AP B1-1).

In SUGAR Projektphase 1 gewonnene Basisdatensätze für Methanhydrat-Vorkommen wurden für ausgewählte Vorkommen verfeinert, um eine optimale Lokation für die Simulationen in B1 sowie für einen Feldtest zum Hydratabbau zu identifizieren (AP B1-1, B1-5). Dabei wurden Gashydrat-Vorkommen von zwei Lokationen näher untersucht: 1. Ulleung Becken im Japanischen Meer, Südkorea; 2. Donau-Tiefseefächer im Schwarzen Meer, Rumänien und Bulgarien. Für diese Vorkommen wurden die für die Simulationen benötigten Lagerstättenparameter zusammengestellt. Bei der Charakterisierung des Vorkommens im Donau-Tiefseefächer konnte auf neue Daten der Ausfahrten MSM 34 und MSM 35 zurückgegriffen werden (Kooperation mit TP A2).

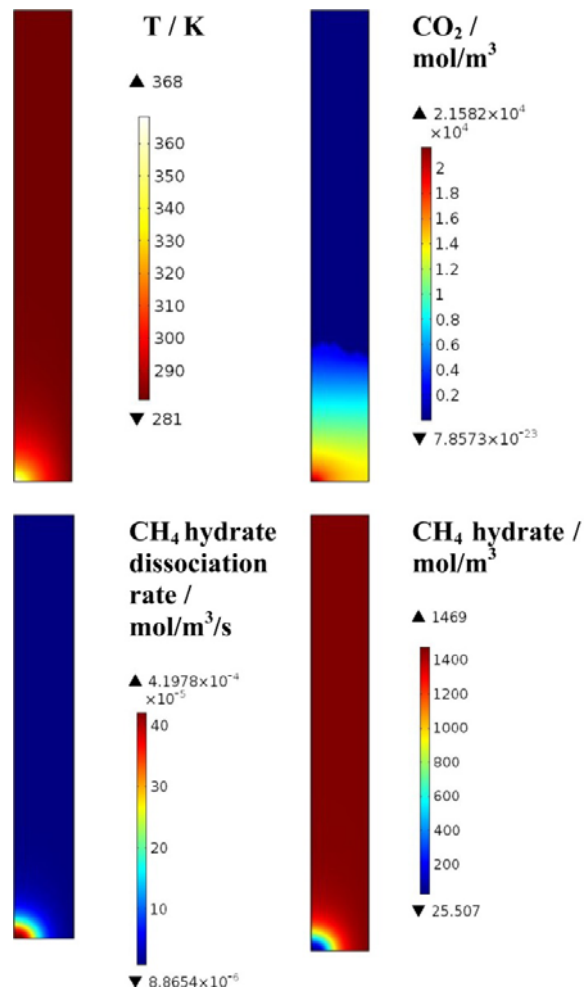
In SUGAR II wurde zur Durchführung der Simulationen vorrangig die FEM Software *COMSOL Multiphysics* angewandt, die sich nach eingehender Prüfung durch die Projektpartner Fraunhofer UMSICHT, GFZ und GEOMAR als vorteilhaft gegenüber CMG STARS herausgestellt hat. Die Vorteile erstrecken sich unter anderem auf die Möglichkeit, die in SUGAR I und II entwickelten innovativen Ansätze in relevanten Geometrien mit der notwendigen numerischen Flexibilität umzusetzen und die komplexen Prozesse realistisch zu koppeln. CMG STARS bietet dem Benutzer in dieser Hinsicht wenig bis gar keine Anpassungsmöglichkeiten und ist auf herkömmliche Öl-/Gas-Lagerstätten und -Technologien festgelegt. Darüber hinaus ist eine Implementierung komplexer geomechanisch relevanter Prozesse wie Verformung, Feststoffströmungen und Sandproduktion nicht sinnvoll möglich, so dass die Nutzung von *COMSOL Multiphysics* auch aus diesem Grund perspektivisch sinnvoller erschien.

Mit der Simulations-Plattform *COMSOL Multiphysics* wurden unterschiedliche Modelle entwickelt, die es ermöglichen, die Relevanz von Reaktionen und Stofftransport für den Gesamtprozess zu ermitteln und Möglichkeiten zu finden, die Komplexität der bisherigen Modelle zu reduzieren sowie ein Hochskalieren auf Reservoirskala zu ermöglichen (AP B1-1,

B1-2, B1-3). In einem *Continuously-Stirred-Tank-Reactor-Modell* (CSTR) wurde zunächst schwerpunktmäßig die Bedeutung der Reaktionen und ihrer Kinetiken untersucht, während in einem zweiten Modellansatz basierend auf *Two-Phase-Flow* (TPF) schwerpunktmäßig der Transport der anwesenden Phasen H_2O und CO_2/CH_4 simuliert wurde. Der Vergleich der Simulationsergebnisse aus den CSTR- und TPF-Ansätzen zeigt, dass eine Reduzierung der Modelle auf entweder Reaktionen oder Stoff- und Wärmetransport auch im kleinen Maßstab nicht möglich ist und dominante Prozesse aus beiden Bereichen für ein Hochskalieren berücksichtigt werden müssen. Der CSTR-Ansatz kann jedoch genutzt werden, um Durchschnittsraten zu ermitteln, die in Reservoirsimulatoren bei deren größerer Auflösung implementiert werden können (AP B1-3). Der TPF-Ansatz ist hingegen vor allem geeignet, die Effektivität des Wärmeeintrags durch überkritisches CO_2 abzuschätzen. Die Ergebnisse zeigen, dass die Temperaturverteilung im simulierten Experiment nach ungefähr 5 Stunden ein stationäres Profil erreicht (Abb. 2). Eine effektive thermische Stimulation wird nur im unteren Bereich der Probe erzielt, während das injizierte CO_2 insgesamt weite Bereiche der Probe erreicht. CH_4 -Hydrat im Nahfeld der Injektion dissoziiert schnell und das freigesetzte CH_4 und mobiles Porenwasser werden durch das CO_2 verdrängt. Die Simulationen deuten darauf hin, dass ein großer Anteil (~90%) des produzierten und im Experiment nachgewiesenen CH_4 durch chemische Aktivierung und CH_4 - CO_2 -Hydrataustausch freigesetzt wird.

Abbildung 2:

Räumliche Verteilung der Temperatur (oben links), CO_2 -Konzentration (oben rechts), Dissoziationsrate CH_4 -Hydrat (unten links), Konzentration CH_4 -Hydrat (unten rechts) nach 5,5 h kontinuierlicher Injektion von erwärmtem, überkritischem CO_2 (95 °C).



Die notwendige Kopplung von Reaktionen und Stofftransport ist im Reservoirsimulator HYRES des Projektpartners Fraunhofer UMSICHT umgesetzt. HYRES wurde im Projektzeitraum von Fraunhofer UMSICHT ebenfalls in der Softwareumgebung COMSOL *Multiphysics* implementiert und von den Projektpartnern GEOMAR und GFZ verstärkt eingesetzt. Anhand der am GEOMAR durchgeführten Demonstratorexperimente konnte gezeigt werden, dass mit dem HYRES Modellansatz ein gutes Simulationswerkzeug für unterschiedliche Skalen und Auflösungen zur Verfügung steht (AP B1-2, B1-3).

Die entwickelten Simulationsmodelle wurden im Projektzeitraum durch Gleichungen und Parameter erweitert, die auf experimentellen Ergebnissen aus dem Teilprojekt B2 beruhen (AP B1-1). Besonders herauszustellen sind hier Formulierungen für die Permeabilität in gashydrathaltigen Sedimenten und für den CO_2/CH_4 -Austausch in unzeretzten Hydratkörnern. Mittels Hochdruck-Durchflussversuchen mit Magnet-Resonanz-Tomographie (MRT) wurden die für die Simulationen sehr essentiellen Gleichungen für die Permeabilität in Abhängigkeit der Gashydratsättigung validiert, neu parametrisiert und in die Simulationsalgorithmen integriert (vgl. B2-1). Dabei wurde insbesondere der Übergang zur Verblockung der Durchströmung beachtet, der für die verfahrenstechnische Beurteilung von besonderer Bedeutung ist. Als zweiter Schwerpunkt wurde erstmals eine analytische Lösung der zugrundeliegenden und auf Porenskala gültigen Differentialgleichungen für ein Shrinking-Core-Modell zur Beschreibung des Gasaustauschs im Hydratkorn entwickelt. Diese analytische Lösung erlaubt es nun, die Prozesse auf Kornskala auf das Verhalten der Gesamtphasen zu übertragen und in Reservoirmodelle implementieren. Die Parametrisierung der Umwandlungskinetik basiert auf Ergebnissen der Mikrostrukturanalysen des Projektpartners Universität Göttingen (Falenty et al., 2013) und wurde anhand eigener Experimente mit Raman-Mikroskopie validiert und ergänzt. Der „Shrinking Core“-Formalismus beschreibt die initial sehr hohe Austauschrate der Gase, die jedoch sehr schnell abfällt, sobald die Gastmoleküle im oberflächennahen Volumen des Hydratkorns ausgetauscht sind. Wie in Abbildung 3 zu sehen ist, konnte durch die Implementierung des „Shrinking Core“-Formalismus in die Simulationsmodelle die Beschreibung der im 2-L-Reaktor-Experiment produzierten Methanmenge erheblich verbessert werden.

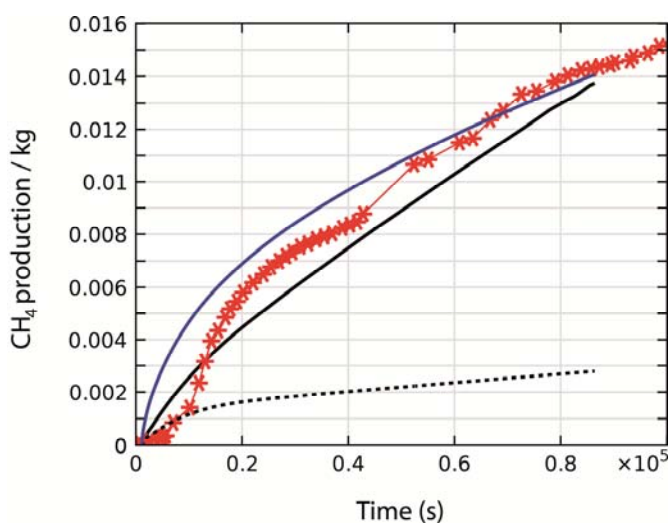
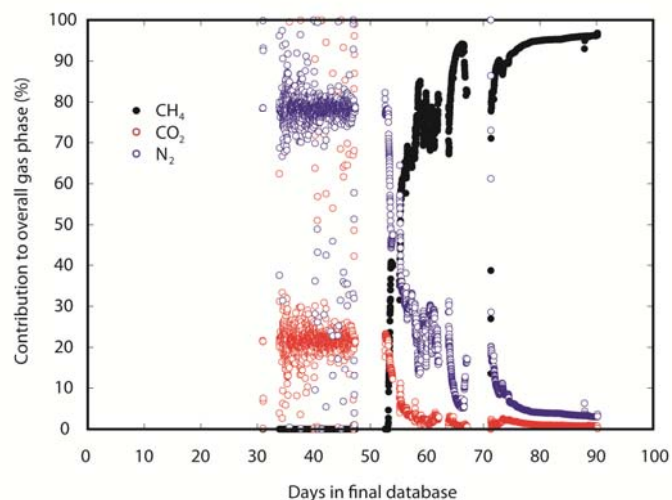


Abbildung 3: Simulation der experimentell bestimmten CH_4 -Produktion (rote Sterne) mit unterschiedlichen kinetischen Modellansätzen. Die initial hohe und dann abfallende Produktionsrate kann nur durch die Kombination von CH_4 -Hydratdissoziation (schwarz gepunktet) und neu implementiertem Shrinking-Core-Ansatz zum CH_4 - CO_2 -Hydrataustausch (blaue Linie) qualitativ und quantitativ beschrieben werden. Der herkömmliche Kinetikausdruck (schwarze Linie) kann die zeitlichen Änderungen in der Produktion nicht beschreiben.

Die Untersuchungen zur Strategie einer Lagerstättenerschließung haben sich im Rahmen von SUGAR II auf die Beurteilung und Simulation von Lösungsmöglichkeiten für die bisher ungelösten technischen Probleme bei Produktion von Erdgas aus Gashydraten allgemein und speziell bei der Kombination von Gasproduktion und CO₂-Injektion konzentriert (AP B1-3, B1-4). Als Grundlage für eine hohe Förderleistung und langfristige Produktion wird nach derzeitigem Stand der internationalen Forschung und Technik das Verfahren der Druckentlastung angesehen. Dieses Verfahren wurde in den aktuellen Feldtests in Alaska und im Nankai-Trog eingesetzt. Der Feldtest in Alaska wurde zudem durch eine vorherige Injektion eines N₂-CO₂-Gasgemisches unterstützt. Aufgrund des Umfangs und der Komplexität des Datensatzes konnten noch keine abschließenden Erkenntnisse gewonnen werden. Es ist jedoch wahrscheinlich, dass die Injektion des Gasgemisches und hierdurch induzierte Reaktionen (chemische Aktivierung der Gashydrate, Gashydratumwandlung) zur Erhöhung der Produktionsrate beigetragen haben. Der überraschend positive Verlauf des Tests mit hohen CH₄-Produktionsraten und selektivem Rückhalt von CO₂ (Abb. 4) belegt, dass eine Huff'n'Puff-Technologie sinnvoll eingesetzt werden kann. Dabei konnte jedoch aufgrund fehlender Kenntnisse und Messungen bisher keine Aussage zur Ausbreitung des Injektionsfluids in der Lagerstätte und zum tatsächlichen Fortschreiten der Gashydratumwandlung gemacht werden. Um diese Effekte näher zu quantifizieren, wurden im Rahmen einer Masterarbeit mit Hilfe der Software CSMGem (Sloan & Koh, 2007) einfache Gleichungen zur Mischhydratstabilität als Funktion ihrer Zusammensetzung und der Mischhydratbildung als Funktion der Gaszusammensetzung entwickelt. Diese Gleichungen wurden auf die Daten des Feldtests angewandt, unter anderem durch Verwendung eines Multiphasen-Boxmodells (AP B1-3, B1-4). Im Ergebnis der Arbeit konnte auf Basis der Feldtestdaten und eigener Laborexperimente (vgl. B2-4 Fluidzusammensetzung) gezeigt werden, dass eine fortschreitende Hydratumwandlung mit großer Wahrscheinlichkeit stattfindet und CO₂ im Verlauf der Druckentlastung selektiv in der Hydratphase angereichert werden kann.

Abbildung 4:

Gaszusammensetzung während der Injektion (Tag 34 bis 47) und Produktion (Tag 53 bis 90) im Ignik Sikumi Feldtest in Alaska (Schoderbek et al., 2013)



Während in dem in 2013 durchgeführten Offshore-Feldtest im Nankai Trog eine schnell zunehmende Sandproduktion zum vorzeitigem Abbruch der Produktion geführt hat, wurde im Ignik Sikumi Feldtest eine hohe aber abnehmende Sandproduktion beobachtet, die möglicherweise auf eine Stabilisierung der Bohrung durch Gashydrataustausch zurückzuführen ist. Die Ergebnisse aus den Feldtests haben gezeigt, dass einer Destabilisierung der Lagerstätte insbesondere im Nahbereich von Bohrungen begegnet werden muss, um den Kollaps und Verlust der Installationen zu vermeiden (AP B1-6). Bohr-

und Fördertechnik müssen darüber hinaus effektive Möglichkeiten für Feststoff- und Wassermanagement sowie -abscheidung bereithalten. Die in den Feldtests beobachteten Probleme sind untypisch für herkömmliche Öl- und Gasproduktionen, und Technologien aus diesem Bereich können nach derzeitigen Erkenntnissen nicht einfach übernommen werden. Darüber hinaus bleibt zu klären, inwiefern Gashydratumwandlung und Sekundärhydratbildung einer Destabilisierung der Lagerstätte und Sandproduktion entgegengewirkt haben. Es wird vermutet, dass Gashydratumwandlung im Nahbereich der Bohrung des Ignik-Sikumi-Feldtests eine positive Auswirkung auf das geomechanische Verhalten gehabt und eine Stabilisierung der Bohrung bewirkt hat. Andererseits besteht bei einer zu raschen Gashydratneubildung im Injektionsbereich die Gefahr einer Verblockung von Injektionsvorrichtungen, mit denen CO₂ in die Lagerstätte verpresst wird. Dieses Problem besteht besonders im Falle einer Injektion ohne vorherige Druckentlastung, die die rapide und potentiell fatale Bildung von CO₂-Hydrat mit dem noch vorhandenen Porenwasser begünstigt. Sowohl experimentelle Studien als auch numerische Simulationen haben die Gefahr einer irreversiblen Verblockung bestätigt (AP B1-6). Während bei der Durchführung des Feldtest im Alaska Permafrost rapide Gashydratbildung durch die Injektion eines N₂-CO₂-Gasgemisches vermieden wurde, wurde im Rahmen von SUGAR II die Injektion von erwärmtem, überkritischem CO₂ auch zur Vermeidung von Verblockungen untersucht. Es hat sich gezeigt, dass der lokale Wärmeeintrag bei relevanten Injektionsraten und typischen Reservoirtemperaturen ausreicht, um die Gefahr von Verblockungen zu kontrollieren. Nach dem derzeitigen Stand der Erkenntnisse hat die Injektion von überkritischem CO₂ gegenüber der Injektion eines typischen N₂-CO₂-Gasgemisches die Vorteile, dass CO₂ in größerer Dichte und damit effizienter injiziert werden kann und die Reaktionen zur Gashydratumwandlung und -neubildung in Abwesenheit des zusätzlichen Hydratbildners weniger komplex und sowohl thermodynamisch als auch kinetisch besser prognostiziert werden können („Shrinking Core“ Formalismus). Die notwendige Bereitstellung von Energie zur Erwärmung des CO₂ kann dabei durch die ebenfalls in SUGAR II durch den Projektpartner GFZ intensiv untersuchte in-situ Methanverbrennung erreicht werden (Schicks et al., 2010).

Während der amerikanische Feldtest ohne größere Probleme durchgeführt werden konnte, musste der japanische Feldtest aufgrund einer unvorhergesehenen katastrophalen Sandproduktion abgebrochen werden. Die geomechanischen Aspekte, die zu den erheblichen technischen Problemen geführt haben, sind bisher wenig untersucht und es stehen keine Modelle und Simulationswerkzeuge zur Verfügung. Im Projektzeitraum wurde hierauf reagiert (AP B1-5) und die experimentellen Anlagen für geomechanische Untersuchungen der relevanten Aspekte (Verformung und Destabilisierung der unkonsolidierten Sedimente, Sandproduktion) weiterentwickelt (vgl. B2-5).

Ein weiteres Problem, das sich in bestimmtem Umfang aus Prognosen ergeben hat und durch den Verlauf der Feldtests bestätigt wurde, ist die frühzeitige und überproportional hohe Produktion von Formationswasser (AP B1-4). Diese Wasserproduktion resultiert aus der Induzierung von präferentiellen Strömungen in hochpermeablen Bereichen mit geringer Gashydratsättigung und resultiert außer in dem direkten Problem einer notwendigen Aufbereitung des Produktionsfluids auch und besonders darin, dass die zur Gasfreisetzung notwendige Druckabsenkung nicht mehr erreicht kann. Auch hier handelt es sich um ein potentiell irreversibles Problem, das zum mittel- bis langfristigen Verlust der Lagerstätte führen würde. Um dieses Problem bereits in der Phase der Felderschließung zu vermeiden, kann ebenfalls die kontrollierte Bildung von CO₂-Hydraten nach Injektion von CO₂ in potentiell betroffenen Bereichen genutzt werden. Die direkte experimentelle Bestätigung hierzu ist noch ausstehend, und das technische Vorgehen noch zu entwickeln. In SUGAR III ist dieser Aspekt Gegenstand von experimentellen und numerischen Untersuchungen.

Zum Abschluss von SUGAR II wird die langfristig vielversprechendste Möglichkeit einer Erdgasproduktion aus Gashydraten in einer Kombination von Druckentlastung und Injektion von warmem, überkritischem CO₂ in einem 2-Bohrloch bzw. Mehrbohrloch-Verfahren gesehen. Für die Umsetzung einer verfahrenstechnischen Lösung wird ein intensives und gezieltes Lagerstätten-Management nötig, um die oben ausgeführten Probleme zu kontrollieren und zu minimieren. In der Projektlaufzeit hat sich sowohl durch die eigenen

Arbeiten als auch Ergebnisse internationaler Kollegen gezeigt, dass zur sinnvollen Vorbereitung und Durchführung technische Prüfsysteme benötigt werden, um Lagerstätten-spezifische Aspekte empirisch zu prüfen. Die Entwicklung solcher bisher nicht am Markt erhältlichen Prüfsysteme wurde im Rahmen von SUGAR II begonnen und wird in SUGAR III gemeinsam mit dem neuen Projektpartner APS GmbH Wille Geotechnik fortgeführt werden.

B2:

Im Rahmen von SUGAR II wurde die verfahrenstechnische Optimierung von CH₄-Produktion und CO₂-Speicherung angestrebt. Dabei wurde insbesondere die Entwicklung von Kombinationstechnologien, also eine weitere Kopplung von CO₂-Injektion mit Druckentlastung bzw. thermischer oder chemischer Stimulation, untersucht, um Prozessausbeute und -effizienz zu erhöhen und den Prozess zu beschleunigen (AP B2-1, B2-2, B2-4). Ziel der Untersuchungen war die Ermittlung von Prozeduren, um zur Verfügung stehende technische Komponenten für den Abbau konkreter Lagerstätten zu einem optimalen Verfahren zu kombinieren.

In B2 wurden experimentelle Studien auf unterschiedlichen Skalen (1 mL – 200 L) durchgeführt, um verfahrenstechnische Strategien und Parameter zu ermitteln, technische Probleme zu lösen und numerische Simulationen in B1 zu prüfen und Parametrisierungen der Modelle zu verbessern. Die hierfür in SUGAR I entwickelten Hochdruck-Durchflussanlagen wurden für die in SUGAR II relevanten Fragen kontinuierlich weiterentwickelt und ergänzt. Hierzu gehören miniaturisierte Sensoren für die CH₄- und CO₂-Messung mit Messsystemen des Projektpartners CONTROS, lokale Druck-Temperatur-Messungen mittels autonomer Datenlogger im 2-L Druckbehälter (Fa. StarOddi, Island) und druckfest gekapselte Sensorketten für den Einsatz im 40-L Behälter (CONTROS) (AP B2-5). Die Anwendung von elektrischer Widerstandstomographie (ERT) zur Visualisierung von räumlich und zeitlich heterogenen Strömungsprofilen und Gashydratsättigungen wurde implementiert, sowie eine spezielle Hochdruck-Durchflusszelle für das Ramanmikroskop konstruiert (AP B2-1). Als zentrale Parameter bei der Kombination von CH₄-Produktion und CO₂-Speicherung wurden insbesondere unterschiedliche Druck-Temperatur-Bedingungen, CO₂-Injektionsraten und -strategien sowie Fluidzusammensetzungen untersucht und die Auswirkung von Heterogenitäten (Kanalbildung, lokale Verblockungen, Ausbildung von Rissen und Störungen, lokale Variationen der initialen Hydratsättigung) analysiert. Weiterhin wurde schwerpunktmäßig die Permeabilität des Multiphasensystems in Abhängigkeit der Gashydratsättigung in Hochdruck-Durchfluss-Experimenten mit Magnet-Resonanz-Tomographie (MRT) untersucht und vorhandene Modelle neu parametrisiert (AP B2-1, B2-6).

Als technische Probleme mit sehr hohem Gefährdungspotential für die Produktion im Feld wurden die Möglichkeit einer schnellen und unkontrollierten Bildung von CO₂-reichen Sekundärhydraten in der direkten Umgebung der Injektionsbohrung, hohe Produktion von Formationswasser und eine mechanische Destabilisierung der Lagerstätte, hohe Sandproduktion und Kollaps der Produktionsbohrung untersucht. Insbesondere die Gefahr einer großvolumigen Destabilisierung wurde in den Produktionstests im Alaska Permafrost und im Nankai-Trog in nicht vorhergesehenem Ausmaß deutlich. Nach Bekanntwerden dieser Ergebnisse wurden geomechanische Aspekte in die Arbeiten von B1 und B2 verstärkt betrachtet. Hierfür wurden die experimentellen Systeme durch ein Triaxial-System für Durchflussbedingungen erweitert.

Bereits in der ersten Projektphase von SUGAR hatte sich herausgestellt, dass die Injektion von überkritischem CO₂ Vorteile gegenüber der Injektion von gelöstem CO₂ und flüssigem CO₂ hat. Die Vorteile hinsichtlich einer Steigerung der CH₄-Produktion aus Gashydraten werden auf die Kombination von CO₂-Injektion und thermischer Stimulation der Hydratdissoziation zurückgeführt. Auf diesen Ergebnissen aufbauend wurden im Rahmen von SUGAR II verfahrenstechnische Parameter zur Optimierung der CH₄-Produktion und CO₂-Speicherung untersucht (AP B2-1, B2-2, B2-4). Es zeigte sich in den Arbeiten von SUGAR I und II, dass sowohl CH₄-Produktion als auch CO₂-Speicherung bei mittleren

Proben-Temperaturen (8 °C) gegenüber niedrigeren (2 °C) als auch höheren Temperaturen (10 °C) verbessert war (Abb. 5). Bei 2 °C kam es zu einer schnellen Bildung von sekundären CO₂-reichen Gashydraten, die zu einer irreversiblen Verblockung der Gashydrat-Sediment-Matrix führten. Bei 10 °C, außerhalb des Stabilitätsbereiches für reines CO₂-Hydrat, wurde ein sehr schneller Durchbruch der CO₂-Phase bei geringer CH₄-Beladung des Produktionsfluides beobachtet. Die im Vergleich hohen CH₄-Ausbeuten bei 8 °C sind nach derzeitigen Erkenntnissen direkt auf eine langsame Bildung von CO₂-reichen Sekundärhydraten zurückzuführen. Durch die Bildung von Sekundärhydraten wird die Permeabilität lokal reduziert und eine Durchströmung von zuvor unberührten Bereichen mit hoher Gashydratsättigung ermöglicht.

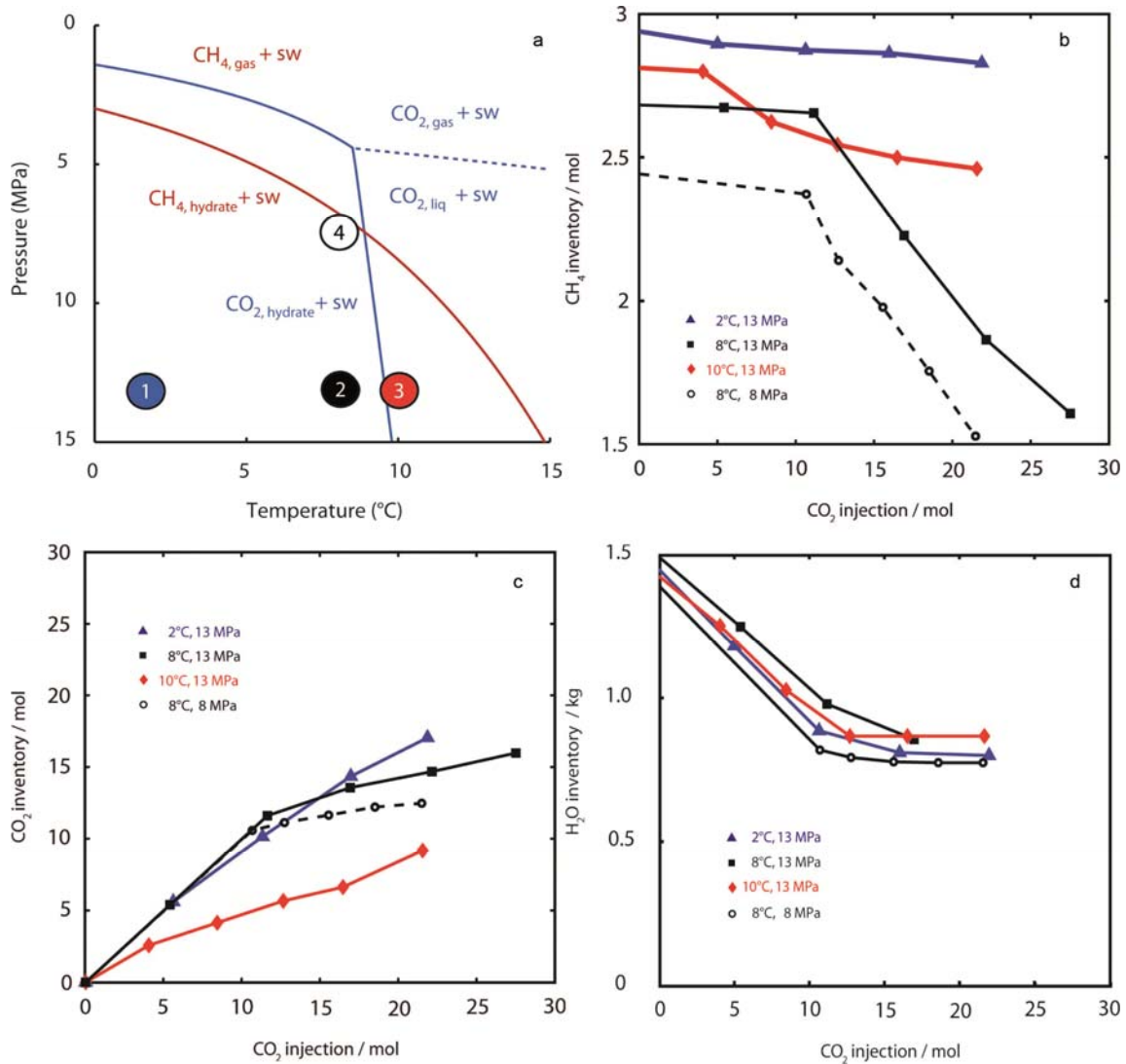


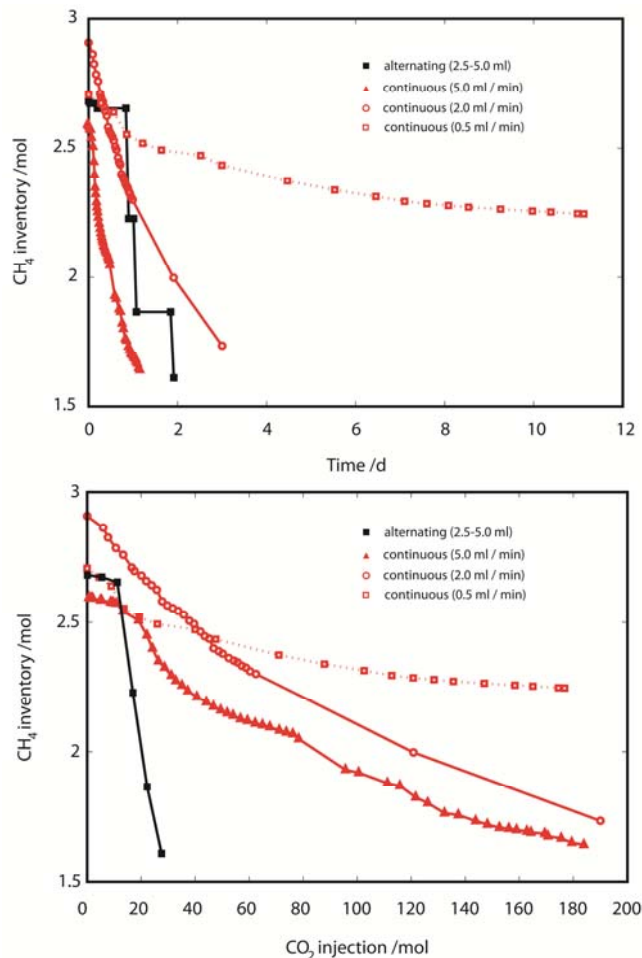
Abbildung 5: Ergebnisse aus Versuchen zur diskontinuierlichen Injektion von überkritischem CO₂ (95 °C) bei 4 unterschiedlichen Druck-Temperatur-Bedingungen. a) Phasendiagramme CO₂-Meerwasser und CH₄-Meerwasser, b) Inventar CH₄-Hydrat, c) Inventar CO₂, d) Inventar H₂O (Deusner et al., 2012).

Zur Untersuchung des Einflusses der thermischen Stimulation durch die Injektion von erwärmtem, überkritischem CO_2 gegenüber der chemischen Aktivierung durch CO_2 wurden kontinuierliche Experimente mit unterschiedlichen Injektionsraten bei konstanter Proben temperatur ($8\text{ }^\circ\text{C}$) durchgeführt (Abb. 6). Durch den Vergleich der unterschiedlichen Injektionsraten hat sich gezeigt, dass der Einfluss der thermischen Stimulation zwar deutlich ist, sich aber vorrangig auf das Nahfeld der Injektion beschränkt. Gegenüber der thermischen Stimulation und Dissoziation von CH_4 -Hydrat ist die Freisetzung von CH_4 durch CH_4 - CO_2 -Hydratumwandlung dominant und nicht auf das Nahfeld der Injektion limitiert. Hier muss jedoch angemerkt werden, dass die konstante Temperierung der Probe nicht die Verhältnisse in einer Lagerstätte wiedergibt. Der Effekt der thermischen Stimulation wird unter Lagerstättenbedingungen deutlich ausgeprägter zu erwarten sein und bei anhaltender Injektion weiter in das Reservoir reichen. Die Versuche zeigen insgesamt, dass eine diskontinuierliche Injektion von CO_2 , bei der Injektionsintervalle alternierend mit Ausgleichsperioden zur Freisetzung von CH_4 und Ausbildung von CO_2 -reichen Gashydraten erheblich bessere Ausbeuten ermöglicht als eine kontinuierliche Injektion und gleichmäßige Durchströmung der Probe. Diese Ergebnisse, bestätigen die Annahme, dass die kontrollierte langsame Ausbildung von CO_2 -reichen Sekundärhydraten einen direkten Einfluss auf die Prozessausbeuten hat.

Abbildung 6:

Inventar von CH_4 -Hydrat bei kontinuierlicher Injektion (rot) von erwärmtem, überkritischem CO_2 ($95\text{ }^\circ\text{C}$) und unterschiedlichen Injektionsraten im Vergleich zu alternierender, diskontinuierlicher Injektion (schwarz).

- a) zeitliche Produktion,
- b) Produktionsausbeute



Besonders vorteilhaft an der im SUGAR-Projekt entwickelten Technik der Injektion von warmem, überkritischem CO_2 (AP B2-2) ist die Kombination von zwei auf den ersten Blick gegenläufigen Effekten: Während der Wärmeeintrag durch das CO_2 Gashydrate in unmittelbarer Nähe der Injektionsstelle zersetzt und die Methanausbeute steigert, kommt es

während der Abkühlung in den Injektionspausen zu einer Neubildung von Gashydraten, welche das Eindringverhalten des Fluids in die Lagerstätte positiv modifizieren und die Bohrlochumgebung möglicherweise mechanisch stabilisieren. Der Stabilisationseffekt ist vor allem wichtig in Hinblick auf Sicherheitsaspekte während der Produktion (AP B1-6). Hier liegt ein klarer Vorteil gegenüber der Verwendung von hydrateretzenden Polymeren (AP B2-4), welche die Gashydrate in der Umgebung der Injektionsstelle dauerhaft destabilisieren. Die Injektion von kaltem, flüssigem CO_2 (AP B2-1 und SUGAR Phase 1) wurde hingegen aufgrund von schneller unkontrollierbarer Bildung von CO_2 -Hydrat im Injektionsbereich als wenig aussichtsreich eingestuft.

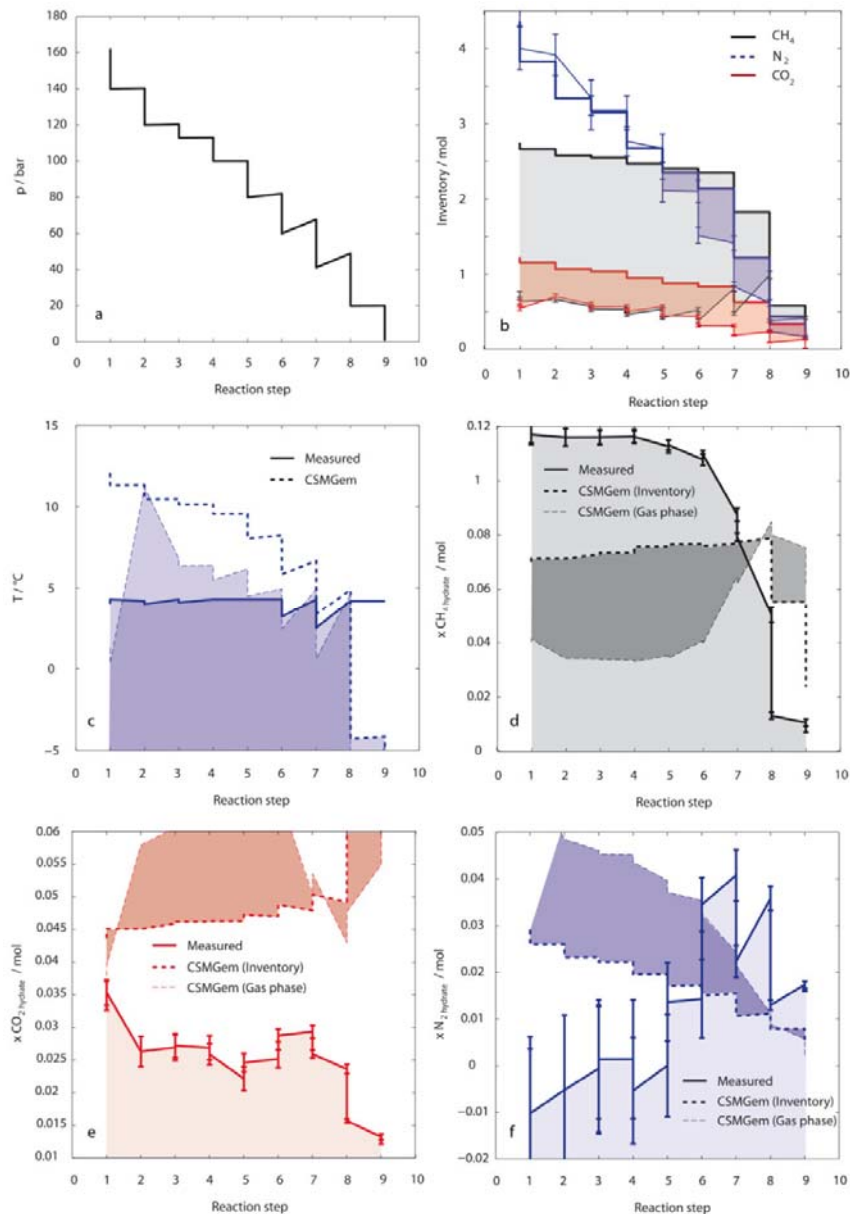


Abbildung 7: Hydrataustausch und -umwandlung durch N_2 - CO_2 -Injektion und schrittweise Druckentlastung. a) Schritte zur Druckentlastung, b) Inventar an CH_4 , CO_2 und N_2 , c) Temperatur im Vergleich zur Hydratstabilitätstemperatur (berechnet mit CSMGem), d) CH_4 -Anteil im Hydrat im Vergleich zum Anteil im thermodynamischen Gleichgewicht (berechnet mit CSMGem), e) CO_2 -Anteil im Hydrat, f) N_2 -Anteil im Hydrat.

Ein weiterer interessanter Ansatz zur Gasförderung aus Gashydraten ist die Aktivierung der Hydrate durch ein N_2 - CO_2 -Gemisch, welches im Alaska Feldtest mit Erfolg eingesetzt wurde. Die Verwendung von Gasgemischen anstatt einer reinen CO_2 -Phase kann nach Ergebnissen beteiligter Wissenschaftler eine Verblockung im Nahbereich der Injektionsbohrung verhindern und lässt sich technisch besser injizieren und kontrollieren als eine flüssige CO_2 -Phase. Darüber hinaus haben experimentelle Studien in den letzten Jahren beschrieben, dass durch die Anwendung von N_2 - CO_2 -Gasgemischen höhere Umsatzraten und Ausbeuten als bei reiner Druckentlastung erzielt werden können (Park et al., 2006). Deshalb wurde dieser Produktionsansatz im Rahmen einer Masterarbeit zusätzlich zu den beantragten Strategien untersucht. Auffällig an den experimentellen Ergebnissen (Abb. 7) ist, dass zwar CO_2 von Beginn an in die vorhandenen Hydrate eingebaut wird, N_2 jedoch erst sehr spät im Verlauf der Druckentlastung.

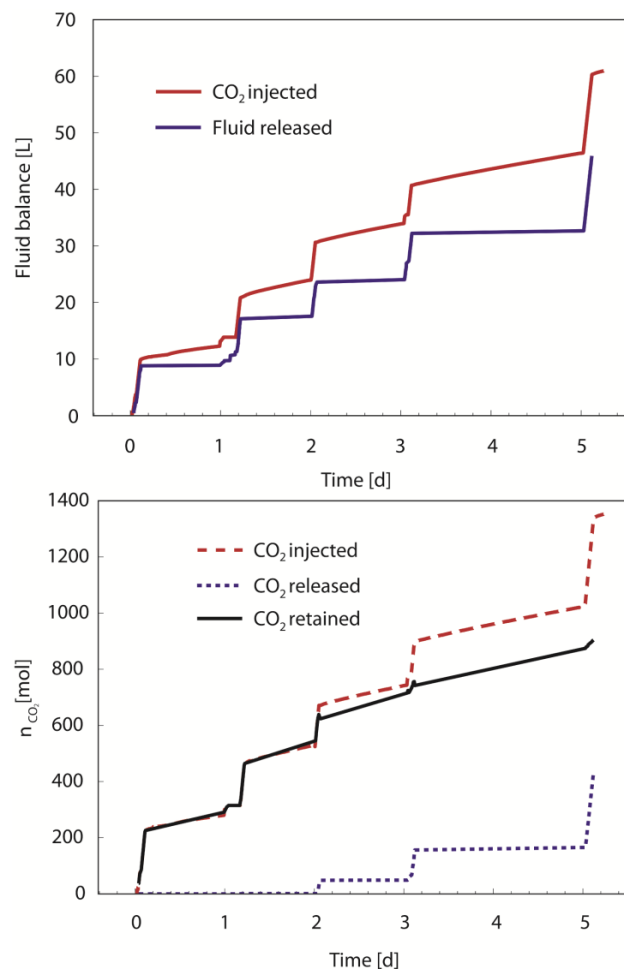
Während die Experimente zu kombinierten Methoden der Druckentlastung, Wärmeinjektion und CO_2 -Injektion mittlerweile durch die in SUGAR II erfolgten zusätzlichen Parametrisierungen gut durch numerische Modelle beschrieben werden können, konnte das Verhalten bei N_2 - CO_2 -Injektion nicht hinreichend modelliert werden. Wir vermuten, dass die in den Modellen getroffene Annahme des thermodynamischen Gleichgewichts für diesen Fall mit einem zu großen Fehler behaftet ist. Diese Annahme trifft zwar auch bei den anderen Produktionsstrategien nicht zu, kann in diesen Fällen jedoch offensichtlich als Näherung verwendet werden.

Abbildung 8:

LARS-Experiment mit diskontinuierlicher Injektion von überkritischem CO_2 (95 °C).

oben: Fluidbilanz,

unten: CO_2 -Bilanz



Das nach derzeitigem Stand der Entwicklungen favorisierte Vorgehen einer diskontinuierlichen Injektion von warmem CO₂ wurde auch auf größerer Skala im LARS-Reaktor (*L*Arge *R*eservoir *S*imulator) am GFZ in enger Kooperation mit den Kollegen untersucht. Die vorläufigen Ergebnisse belegen eine gute Übereinstimmung mit unseren eigenen Experimenten (s.o.) hinsichtlich Wasserverdrängung und CO₂-Rückhalt (Abb. 8), jedoch war die CH₄-Beladung im Vergleich mit den NESSI-Experimenten relativ gering. Messungen mittels ERT lassen vermuten, dass die initiale Gashydratverteilung inhomogen war, mit hohen CH₄-Hydratsättigungen in randnahen Bereichen des Probenkörpers und relativ niedrigen Sättigungen im zentralen Bereich. In diesem Fall kam es über den gesamten Versuchszeitraum zu einer Kanalbildung und präferentiellem Fluidtransport durch den permeablen zentralen Bereich, und große Volumina des Reservoirs blieben unerschlossen. Diese Ergebnisse bestätigen die Notwendigkeit einer Anpassung der verfahrenstechnischen Produktionsschritte an bekannte Inhomogenitäten des Systems.

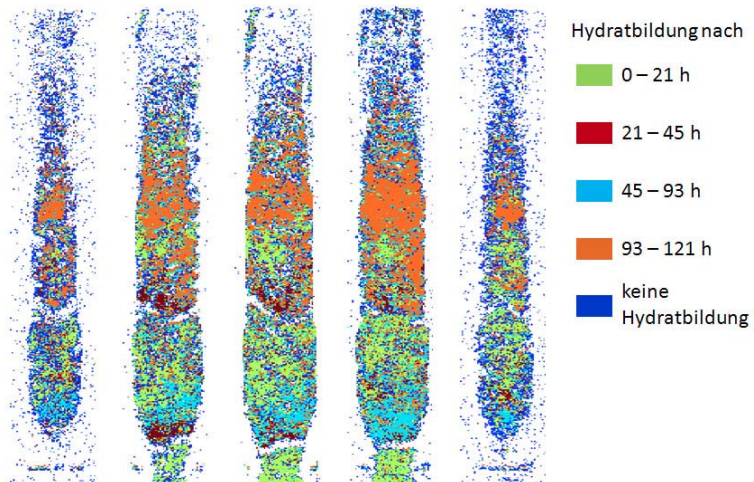
In einer weiteren Versuchsreihe wurden die mit der Gashydratbildung verbundenen Inhomogenitäten des Systems näher untersucht. In Laborexperimenten wurden drei verschiedene Standardmethoden eingesetzt, um Gashydrate in Sedimenten zu bilden. Eine Möglichkeit ist, das Sediment mit einer Wasserphase aufzusättigen, in der das Gas in gelöster Form vorliegt (Methode 1). Eine weitere Methode besteht darin, dass das Sediment nur partiell mit Wasser gesättigt wird, sodass neben der flüssigen Phase auch eine Gasphase im Porenraum vorliegt (Methode 2). Bei der dritten Variante ist das Sediment mit Eispulver vermischt, welches einer Atmosphäre aus dem hydratbildenden Gas ausgesetzt wird (Methode 3). Die Anwendung von bildgebenden NMR-Methoden ermöglicht es, die bei der Gashydratbildung ablaufenden Prozesse orts- und zeitaufgelöst zu verfolgen. Wir haben diese Techniken eingesetzt und optimiert, um die durch die Methoden 1 und 2 erzeugte Gashydratbildung zu charakterisieren und auf Inhomogenitäten zu untersuchen (AP B2-1).

Sand wurde mit entionisiertem Wasser teilgesättigt und einer Methangasatmosphäre von 13 MPa ausgesetzt (Methode 2). Die Versuchstemperatur betrug 8 °C. Der Versuch zeigt, dass die Hydratbildung unter diesen Bedingungen über Stunden bis Tage sehr langsam voranschreitet mit einem Umsatz von 2-5 % des Wasservolumens pro Tag. Diese Abschnitte langsamer Hydratbildung werden unterbrochen von massiven Hydratbildungsereignissen, die in lokal begrenzten Regionen des Probenvolumens zu einer nahezu vollständigen Bindung des vorhandenen Wasser führen (Abb. 9). Hierbei wurden bis zu 20 % des vorhandenen Wasservolumens innerhalb von weniger als 15 min umgesetzt. Während der langsamen Hydratbildungsphasen verlief die Hydratbildung relativ gleichmäßig im gesamten Probenvolumen. Im Gegensatz dazu war die Hydratbildung während der schnellen Ereignisse räumlich begrenzt und innerhalb dieser Grenzen nahezu vollständig. Experimentelle Indizien legen nahe, dass diesen schnellen Ereignissen eine lokale Übersättigung der Wasserphase mit Methangas vorangegangen ist. Das Hydratwachstum ist durch die Verfügbarkeit von Wasser im Porenraum begrenzt und kommt zum Erliegen, sobald die Wasserphase so gut wie vollständig in Gashydrat umgesetzt wurde. Zu diesem Zeitpunkt ist die Gashydratsättigung im Sediment räumlich sehr homogen unter der Voraussetzung, dass die ursprüngliche Verteilung der Wasserphase im Sediment bereits homogen war. Bei hohen Wassersättigungen im Sediment überkommt die Gravitationskraft die Kapillarkraft und ein Teil des Wassers sammelt sich am Boden der Probe, wo es in der Folge zu einer höheren Hydratsättigung kommt. Ist der Hydratbildungsprozess jedoch nicht vollständig abgeschlossen, kann die Gashydratsättigung in der Probe erhebliche räumliche Inhomogenitäten aufweisen (Abb. 9).

Abbildung 9:

MRT-Bilder von Schnittebenen durch das Probenvolumen. Farbkodiert dargestellt ist der finale Zeitpunkt der Hydratbildung im jeweiligen Volumenelement.

Die Hydratbildung erfolgt örtlich und zeitlich ungleichmäßig.

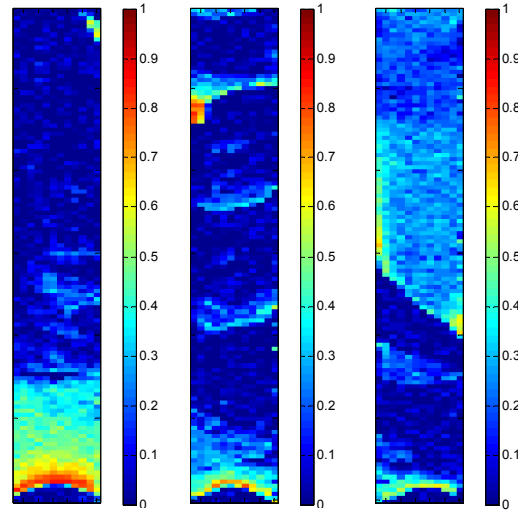


Ergänzend zu den mit NMR-Bildgebung charakterisierten Versuchen zur Hydratbildung in einer mit Wasser und Methangas teilgesättigten Quarzsandmatrix wurden Experimente zur Hydratbildung aus mit Methan gesättigtem deionisiertem Wasser durchgeführt (Methode 1). Dieses System unterscheidet sich vor allem durch die Verteilung des Wassers in den Porenräumen und durch die Verfügbarkeit des Methans. Während Wasser im teilgesättigten Sediment hauptsächlich benetzend an den Kontaktflächen der Sandkörner vorkommt, füllt es in der wassergesättigten Matrix den Porenraum vollständig aus. Im Gegensatz dazu ist das Methangas nicht mehr im Überschuss vorhanden, sondern die Stoffmenge ist durch die Löslichkeit in der wässrigen Phase beschränkt. Die Versuche wurden bei 125 bar und 6 °C und einem Fluss des gesättigten Mediums von 0,1 ml/min durchgeführt. Im Gegensatz zu den Versuchen im teilgesättigten Sediment verlief die Hydratbildung nicht kontinuierlich, sondern setzte nach wenigen Stunden bis zu wenigen Tagen spontan und lokal ein. Der ursprüngliche Hydratkeim wächst dann gegen die Strömungsrichtung, da er durch das zuströmende Fluid mit Methan versorgt wird. Je nachdem, wie viele Hydratkeime spontan entstehen, gibt es in der Probe einen oder mehrere Hydratflecken, die innerhalb des Flecks eine relativ homogene Gashydratsättigung in der Größenordnung von 40 % des Porenvolumens aufweisen. Bei exakt gleichen Ausgangsbedingungen des Experiments entstehen durch die stochastische Natur des Bildungsprozesses sehr unterschiedliche Hydratsättigungsmuster mit ausgeprägter räumlicher Inhomogenität (Abb. 10). Erreicht einer der Gashydratflecken die Grenze des Gashydratstabilitätsbereichs am unteren Ende der Probe, ist eine weitere Ausdehnung des Fleckens nicht mehr möglich. Stattdessen kommt es an der Stabilitätsgrenze zu einer Hydratakkumulation, die innerhalb weniger Minuten zu einer hydraulischen Blockade der Probe führt. Essentiell bei dieser Art der Hydratbildung ist die Versorgung mit Methan, welches über das einströmende Fluid transportiert wird. Bricht der Fluss zusammen, tritt keine weitere Hydratbildung auf.

Bei beiden Gashydratbildungsmethoden kam es im Verlauf der Experimente zu erheblichen räumlichen Inhomogenitäten der Gashydratsättigung. Experimente, die die Auswirkung der Gashydratsättigung auf Eigenschaften des Probensystems erforschen, können folglich nicht durch die Erfassung einer mittleren Gashydratsättigung ausgewertet werden, sondern erfordern zwingend den Einsatz von Techniken, die eine dreidimensionale Kartierung der Gashydratsättigung erlauben.

Abbildung 10:

Gashydratsättigung in einer Quarzsandprobe nach Hydratbildung aus einer CH_4 -gesättigten Wasserphase (zentraler Schnitt durch die Probe). Durch die stochastische Natur des Hydratbildungsprozesses kommt es bei gleichen Versuchsbedingungen an unterschiedlichen Positionen der Probe zur Bildung von Hydratflecken in variierender Anzahl. Erreicht ein Hydratfleck die untere Gashydratstabilitätsgrenze, kommt es zu einer Hydratakkumulation, die eine hydraulische Verblockung der Probe zur Folge hat.



CO_2/CH_4 -Austauschexperimente wurden sowohl mit nach Methode 1 als auch nach Methode 2 gebildeten Methanhydraten durchgeführt und mit bildgebenden NMR-Methoden charakterisiert (AP B2-1). Da die Probe durch die gebildeten Methanhydrate hydraulisch blockiert war, musste sie in manchen Fällen lokal aufgesprengt werden, um ein Durchströmen des CO_2 durch die Sand-Hydrat-Matrix zu ermöglichen. Abbildung 11 zeigt die dreidimensionale Verteilung der Phasen $\text{H}_2\text{O}(\text{liq})$, $\text{CO}_2(\text{liq})$, CO_2 -Hydrat und CO_2/CH_4 -Mischhydrat am Ende eines Austauschexperiments mit nach Methode 2 hergestellten Gashydraten. Die Phasenverteilung nach Abschluss eines Experiments mit nach Methode 1 gebildeten Gashydraten ist ähnlich.

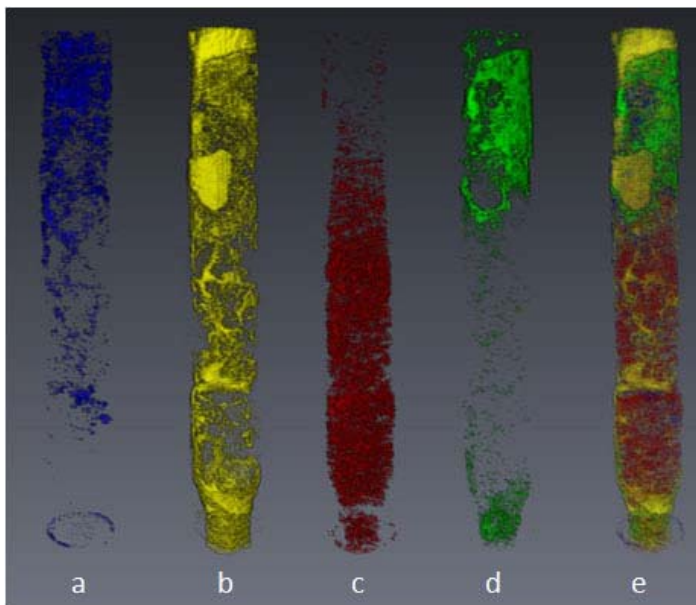


Abbildung 11:

Räumliche Verteilung der Phasen im Probenvolumen (Höhe: 8,5 cm; Durchmesser: 1,2 cm) nach Beenden des CO_2 -Durchflusses:

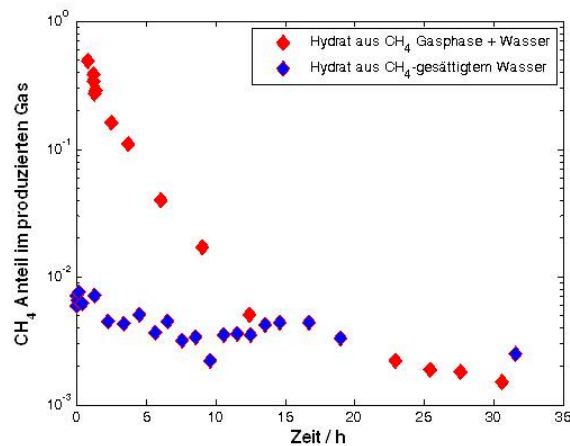
- (a) freies Wasser;
- (b) flüssiges CO_2 ;
- (c) CO_2/CH_4 -Mischhydrat;
- (d) CO_2 -Hydrat;
- (e) Kombination aller Phasen

Deutlich sichtbar sind die aufgesprengten Pfade, die von flüssigem CO₂ eingenommen werden. Da das CO₂ mit Raumtemperatur in die Probe eingeleitet wurde, wurden die vorhandenen Methanhydrate nur unmittelbar am Einstrombereich am unteren Ende der Probe zersetzt. Mit dem hierbei freigesetzten Wasser konnten sich in Verbindung mit dem einströmenden CO₂ dann CO₂-Hydrate bilden. Ebenso wurden CO₂-Hydrate mit dem im Überstand der Probe vorhandenen Salzwasser gebildet. Hierbei kam es zu einem Aussalzen der Flüssigkeit, welches eine komplette Hydratbildung im Überstand verhinderte. Die Umwandlung der unzersetzten Methanhydrate verlief unvollständig und am Versuchsende lag hier ein CO₂/CH₄-Mischhydrat vor. Reines Methanhydrat war nur noch in Spuren vorhanden, was bedeutet, dass das flüssige CO₂ das gesamte Probenvolumen erschließen konnte. Die Probe blieb während der gesamten Durchflusszeit hydraulisch durchlässig.

Wird das Gashydrat aus der wässrigen Phase hergestellt, ist das Eindringverhalten des CO₂ in die Probe deutlich homogener, während im anderen Fall Sprünge in der Erschließung des Volumens auftreten. Die Methanproduktion ist ergebiger, wenn das Hydrat aus Wasser in Methanatmosphäre erzeugt wurde. Die wahrscheinlichste Erklärung für diesen Umstand ist, dass trotz des Spülens der Probe Gasreste in durch Gashydrat abgeschlossenen Bereichen nicht entfernt werden konnten. Durch die CO₂-Injektion werden diese Bereiche nach und nach erschlossen. Dadurch entsteht eine scheinbar höhere Gasproduktion, die auf das Mobilisieren von freiem Gas zurückzuführen ist. Die Produktionsraten für Methan sind jedoch in beiden Fällen so gering, dass sie keine wirtschaftliche Relevanz aufweisen. Für die Förderung von Methan aus natürlichen Gashydraten ist eine Freisetzung des Methans durch Dissoziation der Hydrate unumgänglich. Über größere Volumina kann die zusätzliche Produktion durch direkten Gasaustausch jedoch einen nicht zu vernachlässigenden Bonus bedeuten.

Abbildung 12:

Methananteil im produzierten Gas als Funktion der Zeit.

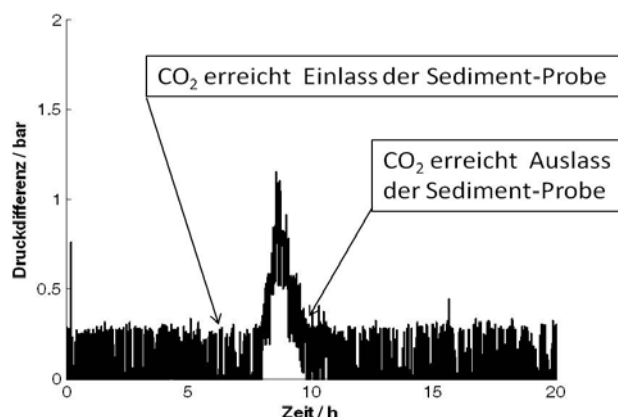


Eine wichtige Fragestellung für die Förderung von Erdgas aus Gashydraten ist die Permeabilität der Formation während des Förderprozesses (AP B2-1, B2-6). Nur bei ausreichend hoher Permeabilität kann dieser begonnen bzw. aufrechterhalten werden. Abbildung 13 zeigt die Druckdifferenz über die Probe während eines CO₂/CH₄-Austauschexperiments. Da die Druckdifferenz proportional zur Permeabilität ist, zeigt die Kurve die qualitative Permeabilitätsänderung während des Prozesses. Der Abgleich der Druckkurve mit den während des Experiments aufgenommenen Schnittbildern ergab, dass der Anstieg der Druckdifferenz mit dem Zeitpunkt zusammenfällt, zu dem das CO₂ die hydratführenden Schichten der Probe erreicht hat. Das Maximum der Druckdifferenzkurve entspricht dem vollständigen Erschließen der Bereiche mit erhöhter Hydratsättigung (> 50%).

Anschließend dringt das CO₂ in Gebiete ein, die eine geringe oder keine Hydratsättigung aufweisen. Hier kommt es zu keiner weiteren Permeabilitätserniedrigung. Eine weitere CO₂-Hydratbildung ist nicht mehr möglich, sobald das Porenwasser durch das flüssige CO₂ verdrängt wurde. Die Druckdifferenz sinkt, bis der Ausgangswert wieder erreicht ist. Zu diesem Zeitpunkt hat das CO₂ nahezu das gesamte Probenvolumen erschlossen und das Porenwasser entweder verdrängt oder zu Gashydrat umgesetzt. Der zugrundeliegende Mechanismus für das Absinken der Druckdifferenz kann entweder das Erschließen von neuen Flusspfaden oder eine teilweise Zersetzung der neugebildeten Hydrate sein. Der Grund für eine mögliche Hydratzersetzung liegt in der Untersättigung der CO₂-Phase mit Wasser. Dadurch geht Wasser aus der Hydratphase in die CO₂-Phase über und die Hydrate lösen sich auf.

Abbildung 13:

Druckdifferenz über eine Probe aus Quarzsand, CH₄-Hydrat und Porenwasser während der Injektion von flüssigem CO₂.

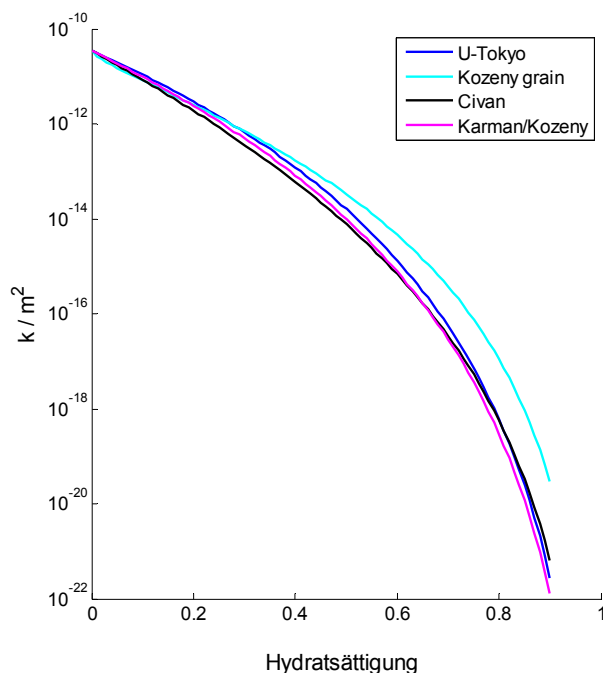


Ursächlich für die Permeabilitätsänderungen während der Hydratumwandlung ist folglich die Neubildung von Gashydraten aus dem injizierten CO₂, dem freigesetzten Methan oder einer Mischung beider Komponenten, wobei die Hydratbildner entweder als Gas oder Flüssigkeit im Porenraum oder gelöst in der wässrigen Phase vorliegen können. Da alle beteiligten Gashydrate ähnliche volumetrische und Oberflächen-Eigenschaften besitzen, haben wir stellvertretend für CO₂ und Mischhydrate den Einfluss von Methanhydratbildung auf die Permeabilität in Sedimenten untersucht. Methanhydrate wurden mit Methode 1 (Bildung aus wässriger Phase) erzeugt, da diese Bedingung den Gegebenheiten in marinen Lagerstätten am meisten ähnelt. Die Gashydratsättigung wurde orts- und zeitaufgelöst kartiert und mit der gemessenen Druckdifferenz abgeglichen. Für die Auswertung der Permeabilitätsmessungen in Gashydrat-haltigen Sedimenten wurde aufgrund der beobachteten inhomogenen Hydratbildung ein dreidimensionales Modell in der Software COMSOL Multiphysics implementiert und die gemessenen Hydratsättigungen in das Modell integriert. Die Durchströmung der Geometrie wurde mit fünf verschiedenen der Literatur entnommenen Permeabilitätsmodellen berechnet (Kozeny grain model, Civan, Mualem/van Genuchten, Carman/Kozeny, modified Stone model) (Carman, 1937; Civan, 2011; Kozeny, 1927; Mualem, 1976; Stone, 1970; van Genuchten, 1980). Die gemessenen Druckdifferenzen während der Hydratbildung wurden mit den simulierten Druckdifferenzen verglichen und für jedes der Modelle wurden die unbekannt Parameter in den Gleichungen variiert und angepasst. Die Auswertung ergab, dass die Messdaten durch Permeabilitätsgleichungen der Form $k \sim k_0 (1 - S_H)^n$ sehr gut beschrieben werden können. Die einfachste Variante dieser Gleichungsklasse, $k = k_0 (1 - S_H)^n$, ist ein Sonderfall des modifizierten Stone-Modells und auch als U-Tokyo-Gleichung bekannt. Abbildung 14 zeigt die Permeabilität als Funktion der Hydratsättigung nach Anpassung verschiedener theoretischer Modelle an experimentelle Daten. Nicht gezeigt ist das Mualem/vanGenuchten-Modell, welches die Daten nicht hinreichend gut beschreiben konnte und von uns als nicht geeignet eingestuft wird. Der

Kurvenverlauf für die unterschiedlichen Modelle ist trotz unterschiedlicher Gleichungen sehr ähnlich, sodass wir die Verwendung der mathematisch simpelsten Gleichung (U-Tokyo) empfehlen. Der Parameter n in der U-Tokyo-Gleichung wurde für den in den Experimenten verwendeten Quarzsand mit $n \approx 11,5$ bestimmt. Dieser Wert liegt höher als die Exponenten in anderen Veröffentlichungen (z.B. Konno et al., 2013; Kumar et al., 2010; Li et al., 2013; Liang et al., 2011). Dies ist eine direkte Folge des dreidimensionalen Modellansatzes: In der Hydratschicht existieren Pfade mit geringerer als der mittleren Hydratsättigung, die vom Fluid präferentiell durchströmt werden.

Abbildung 14:

Permeabilität als Funktion der Hydratsättigung für verschiedene optimierte theoretische Modelle. Die Kurven wurden errechnet durch die Anpassung verschiedener theoretischer Modelle an experimentelle Daten.

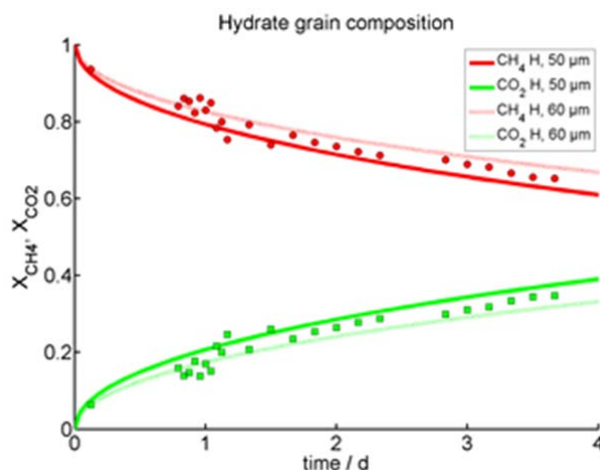


Die Gewinnung von Mikroprozessparametern zur Hydratumwandlung durch Injektion von CO_2 in CH_4 -hydrathaltiges Sediment wurde mittels nicht-invasiver, konfokaler Raman-Spektroskopie unterstützt (AP B2-1). Parallel zur Entwicklung einer Hochdruck-Durchflusszelle wurden zunächst Experimente in einem geschlossenen System mit bereits vorhandener Mikroautoklavtechnik durchgeführt. Dabei wurde CH_4 -Hydrat aus Eiskügelchen mit Kornradien von ca. $50 \mu\text{m}$ durch Beaufschlagung mit $p_{\text{CH}_4} = 10 \text{ MPa}$ und Temperaturführung in mehreren Zyklen zwischen -2 und $+5 \text{ }^\circ\text{C}$ erzeugt. Die Einleitung von CO_2 erfolgte in gasförmigen Zustand bei $-1 \text{ }^\circ\text{C}$ und 3.3 MPa . Dies erfüllt die Stabilitätskriterien für sowohl CH_4 -Hydrat als auch CO_2 -Hydrat. Zur orts- und zeitaufgelösten Kartierung der Hydratkörner sowie der Umwandlungsprozesse kam ein LabRAM HR800VIS Spektrometer (Horiba Jobin Yvon) zum Einsatz. Die jeweiligen Anteile an CH_4 und CO_2 im Hydrat wurde konfokal im Hydratkorn gemessen. Abbildung 15 zeigt die auf diese Weise über einen Zeitraum von 90 h sich verändernden über das gesamte Korn von ca. $50 \mu\text{m}$ Radius gemittelten Gastmolekülanteile. Rote und grüne Symbole in Abbildung 15 zeigen die gemessenen Anteile an CH_4 bzw. CO_2 im Hydrat. Mit diesem Ergebnis liegt erstmalig die direkt, d.h. ohne Zuhilfenahme von Proxis, wie z.B. die Änderung der umgebenden Gaszusammensetzung, gemessene Änderung der Zusammensetzung eines Hydratkorns während des CH_4 - CO_2 -Austauschs, vor. Abbildung 15 zeigt weiterhin Berechnungen der Gastmolekülanteile in kugelförmigen Hydratkörnern mit $50 - 60 \mu\text{m}$ Radius mittels der in B1 entwickelten analytischen Gleichung. Zur Berechnung des Gasumsatzes wurde das Shrinking-Core-Modell unter Verwendung von im Rahmen von SUGAR am GZG ermittelten

Permeationskoeffizienten herangezogen (Falenty et al., 2013 u. darin zitierte Referenzen) herangezogen. Das Shrinking-Core-Modell wurde verwendet, weil der gemessene Gasumsatz in vorangehenden Umwandlungsexperimenten zeigte, dass die anfänglich rasche, später sich stark verlangsamende Umwandlungsreaktion durch die Diffusion der auszutauschenden Gastmoleküle in den frisch umgebildeten Hydratprodukten nahe den Kornoberflächen limitiert ist (s. Abschlussbericht zur ersten SUGAR-Phase). Die hervorragende Übereinstimmung der berechneten und experimentellen Zusammensetzung bestätigt die Anwendbarkeit der in B1 entwickelten analytischen Lösung des Shrinking-Core-Modells zur Berechnung der Umwandlungskinetik von CH₄-Hydrat zu CO₂-Hydrat für annähernd kugelförmige Hydratkörner. Dieses Ergebnis ist von fundamentaler Bedeutung, da die Gashydratumwandlungskinetik neben dem Fluidtransport in der Gashydratformation einen entscheidenden Prozessparameter für die numerischen Feldsimulationen von CO₂-unterstützter Methanföderung darstellt.

Abbildung 15:

Molenbruch von CH₄ (rot) und CO₂ (grün) in der Gaszusammensetzung eines Hydratkorns von ca. 50 µm Radius während der Beaufschlagung von CH₄-Hydrat mit CO₂ bei -1 °C und 3.3 MPa. Die mittels analytischer Shrinking-Core-Gleichung berechnete Kinetik der Hydratumwandlung von Körnern mit 50-60 µm Radius (rote und grüne Linien) stimmt gut mit den gemessenen Veränderungen überein.



Die weiteren Anstrengungen zielten darauf ab, die Raman-mikroskopischen Untersuchungen während der Hydratumwandlung bei möglichst realistischen Feldbedingungen zu ermöglichen, um auf diese Weise die Validität des Shrinking-Core-Modells zu bestätigen und in der Folge Prozessparameter weiter einzugrenzen. Zu diesem Zweck wurde parallel zu den oben dargestellten Untersuchungen eine für Raman-mikroskopische Untersuchungen geeignete Hochdruck-Durchflusszelle konstruiert. Die Anforderung und das entscheidende Alleinstellungsmerkmal der Zelle im Portfolio der in B2 zur Verfügung stehenden Untersuchungsinstrumente war die Möglichkeit, CH₄-Hydrate in Poren von zu 100% wassergesättigten Sedimenten aus übersättigter Lösung kristallisieren zu lassen und diesen Prozess mittels Raman Mikroskopie on-line abbilden zu können. Die Kristallisation aus übersättigter Lösung entspricht der Genese von Gashydraten in sandigen Lagen bekannter mariner Reservoirs, deren Basisdaten (AP B1-1) die Grundlage der numerischen Feldsimulationen darstellten. Die Durchflusszelle ermöglichte zudem die Umwandlungsreaktion der porenraumfüllenden CH₄-Hydrate bei kontinuierlicher Injektion von flüssigem CO₂ unter in-situ Bedingungen, örtlich und zeitlich, mittels schneller Kartierung der Raman-Intensitätsverteilungen, aufzulösen. Aufbau und Spezifikationen der Hochdruck-Durchflusszelle sind Abbildung 16 zu entnehmen.

Abbildung 16:

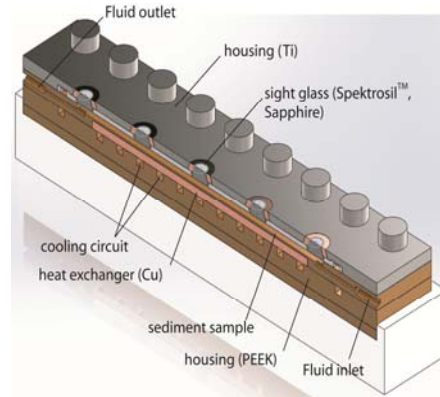
Hochdruck-Durchflusszelle für mikroskopische Raman-Untersuchungen zur Hydratumwandlung in Natur-analogen Reservoiren.

Zellvolumen: 6 mL,

Durchflusstrecke: 15 cm,

Drucktoleranz: <15 Mpa,

Temperaturbereich: -5 bis +20 °C.



Die Erzeugung des CH₄-Hydrates in der Quarzsandprobe erfolgte im Durchflussbetrieb aus an CH₄-übersättigter wässriger Lösung. Über einen Zeitraum von ca. 2 Wochen erbrachte die Fällung des primären CH₄-Hydrats eine Porenraumsättigung von 64 %. Die Raman Intensitäten der symmetrischen C-H-Streckschwingung der in den großen (LC) und kleinen (SC) Käfigen befindlichen CH₄-Gastmoleküle des erzeugten Hydrats wiesen ein durchschnittliches Verhältnis von 3,4 auf. Unter Berücksichtigung der von Qin & Kuhs (2013) ermittelten Raman-Streuquerschnitte für CH₄ in LC und SC ergab sich daraus ein Besetzungsverhältnis SC/LC von 0,83. Dieses Verhältnis stimmt mit dem von natürlichen Proben (0.78-0.86; Chazallon et al., 2007) überein und weist auf die erfolgreiche Erzeugung eines Natur-analogen Hydratreservoirs hin.

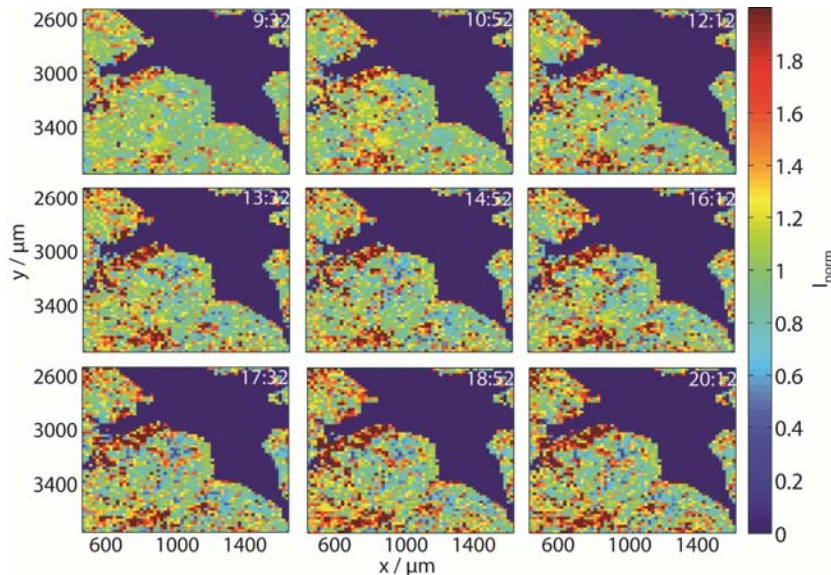


Abb. 17: Örtliche und zeitliche Veränderungen von CH₄-Raman-Intensitäten in mehreren, eine Pore (dunkelblauer Bereich, rechts-obere Bildhälfte) umgebenden CH₄/CO₂-Mischhydratkörnern nach unterbrochener CO₂-Zufuhr in die Hochdruck-Durchflusszelle. Jeweils rechts oben angegebene Zeiten (HH:MM) beziehen sich auf den Beginn der CO₂-Injektion. Zunahmen (grün-gelbe bis rote Farbkodierung) und Abnahmen (grün-blau bis dunkelblau) der Intensitäten sind auf den Zustand 8 h und 12 min nach Beginn der CO₂-Injektion normiert. Die zuvor, während der CO₂ Injektion stattfindende Hydratumwandlung fand vornehmlich an Kornoberflächen statt, während das CH₄-Hydrat in Kornzentren weitgehend unverändert blieb. Nach Unterbrechung der CO₂-Zufuhr entwickeln sich zunehmend blaue Bereiche in Kornzentren und rote Bereiche an Kornrändern. Dies zeigt die Migration des CH₄ von zentralen Bereichen des Hydratkorns hin zu Kornrändern an.

Die Injektion des flüssigen CO_2 erfolgte während der ersten 6 h kontinuierlich und ohne Änderung der P -/ T -Bedingungen der Probe. Während dieser Zeit führte der Eintrag des CO_2 in die Zelle zur beabsichtigten Austauschreaktion und somit zur Abnahme des CH_4 im primären Hydrat. Weiterhin kam es zur sofortigen Ausfällung von sekundärem CO_2 -Hydrat im verbliebenen Porenraum der Probe. Letzteres führte zur deutlichen Herabsetzung der Permeabilität, sodass die CO_2 -Zufuhr im Zeitraum von 6-25 h unterbrochen werden musste und das System infolgedessen relaxieren konnte. Die während der Relaxation gewonnen hochaufgelösten Karten der Gastmolekülverteilung in primären Hydratkörnern legten offen, dass CH_4 entlang der durch die Umwandlung entstandenen Konzentrationsgradienten zwischen Kornzentren und Kornrändern migrierte (Abb. 17). Die zeit- und 2D-ortsaufgelöste Visualisierung der Ausbildung einer chemischen Zonierung eines Hydratkorns während des CH_4 - CO_2 -Gastmolekülaustauschs und insbesondere die Darstellung der Gastmolekülmobilität im festen Hydratkorn stellen weltweit ein Novum dar. Die Beobachtungen bestätigen damit zentrale Hypothesen des Shrinking-Core-Modells und dessen Validität zur Berechnung des Gastmolekülumsatzes infolge der Hydratumwandlung.

Mit den in der Projektphase aufgebauten geomechanischen Prüfapparaturen (Abb. 18) ist es nun möglich realistische geomechanische Randbedingungen zu simulieren, die infolge von Sedimentkonsolidierung, Lasteinträgen und Produktionsstrategien entstehen. Diese Aspekte sind derzeit noch weitgehend unverstanden und ihre Auswirkungen im Rahmen von zukünftigen Produktionsszenarien können, wie in den durchgeführten Feldtests belegt, momentan nicht vorhergesagt werden. Im Zeitraum von SUGAR II wurden mit den neuen Systemen Untersuchungen zum Multiphasen-Transport unter definierten mechanischen Randbedingungen und zur Gashydratproduktion mittels Druckentlastung (Abb. 19) durchgeführt. In diesen Tests konnte die volle Funktionsfähigkeit des neuentwickelten Systems und aller hydraulischer, elektrischer und steuerungstechnischer Komponenten demonstriert werden.

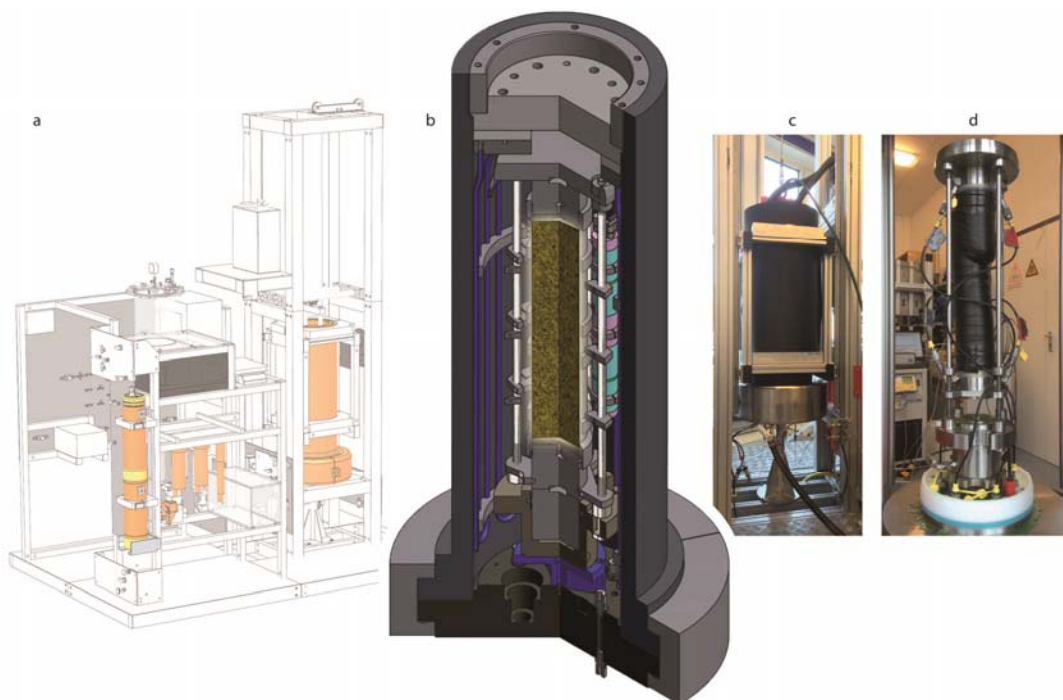


Abbildung 18: NESSI Anlage (a) mit Triaxialbehälter, b) Darstellung des Triaxial-Innenbehälters in 40L Druckbehälter, c) geschlossener Behälter, d) Triaxial-Innenbehälter mit gestörter Probe nach deviatorischer Belastung.

In den durchgeführten Hochdruck-Durchflussversuchen (Abb. 19) wurden vor und während der Gashydratbildung mit einer geringen Effektivspannung (hier 10 bar) Belastungsszenarien für schwach konsolidierte sandige Sedimente simuliert. Analog zu zukünftigen Produktionsszenarien erfolgte die Druckentlastung bei konstantem Umschließungsdruck und Axiallast. Die volumetrische Verformung des Sedimentes im Verlauf der Druckentlastung betrug ca. 1 %. Ein Versagen der Probe war aufgrund des gleichmäßigen Lasteintrages nicht zu erwarten. Allerdings könnte bereits eine geringe deviatorische Belastung, wie sie beispielsweise durch die Installation oder den Betrieb einer Produktionsbohrung hervorgerufen werden kann, eine große Verformung und irreversible Störung bewirken (s. Abb. 18d). Es wurde außerdem gezeigt, dass die Gasproduktion infolge von Druckentlastung und Gashydratdissoziation nicht gleichmäßig verläuft, sondern erhebliche Strömungsspitzen erreicht werden. Der spezifische mechanische Lasteintrag unter dynamischen Strömungsbedingungen und Porendruckwechseln sind die wahrscheinliche und noch unverstandene Ursache der produktions- und sicherheitstechnisch problematischen Sandproduktion, die in den Feldtests beobachtet wurde.

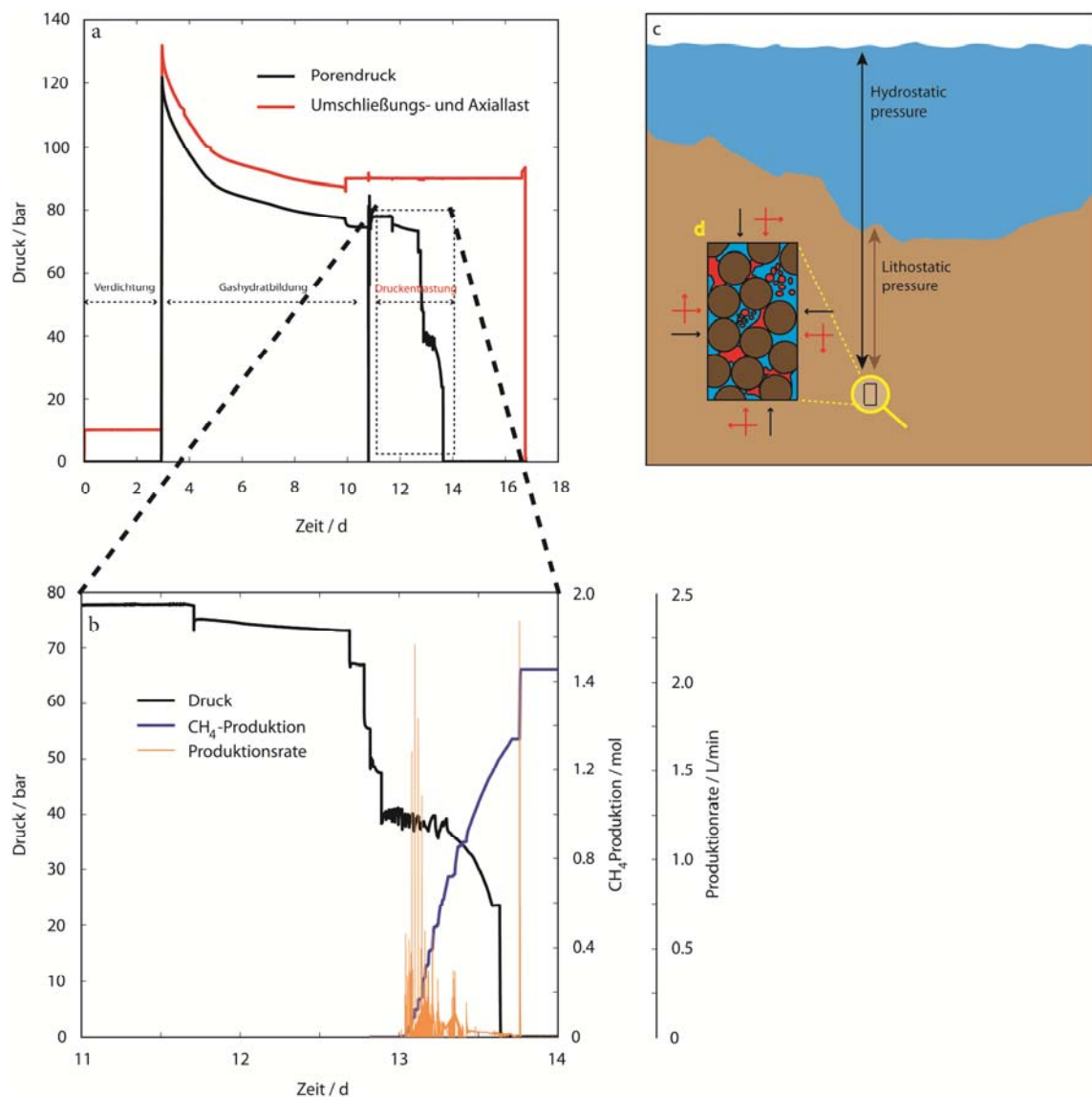


Abb. 19: Gasproduktion aus gering konsolidierten gashydrathaltigen Sedimenten. a) Mechanischer Lasteintrag (rot) und Porendruck (schwarz), b) Gesamt CH₄ Produktion und Strömungsverhalten während der Druckentlastung, c) Schema zum Lasteintrag durch hydrostatischen und lithostatischen Druck.

Literatur:

Carman P.C. (1937) Fluid flow through granular beds. Transactions Institution of Chemical Engineers 15, 150-166.

Chazallon B., Focsa C., Charlou J.-L., Bourry C., Donval J.-P. (2007) A comparative Raman spectroscopic study of natural gas hydrates collected at different geological sites. Chemical Geology 244(1-2), 175-185.

Civan F. (2001) Scale effect on porosity and permeability: Kinetics, model, and correlation. AIChE Journal 47, 271-287.

Deusner C., Bigalke N., Kossel E., Haeckel M. (2012) Methane production from gas hydrate deposits through injection of supercritical CO₂. Energies 5(7), 2112-2140.

Falenty A., Salamatin A. N., Kuhs W. F. (2013) Kinetics of CO₂-hydrate formation from ice powders: Data summary and modeling extended to low temperatures. Journal of Physical Chemistry C 117, 8443-8457.

Konno Y., Jin Y., Uchiumi T., Nagao J. (2013) Multiple-pressure-tapped core holder combined with X-ray computed tomography scanning for gas-water permeability measurements of methane-hydrate-bearing sediments. Rev. Sci. Instrum. 84, 5.

Kossel E., Bigalke N. K., Pinero E., Haeckel M. (2013) The SUGAR Toolbox : a library of numerical algorithms and data for modelling of gas hydrate systems and marine environments. GEOMAR Report 8, (doi:10.3289/GEOMAR_REP_NS_8_2013; <http://doi.pangaea.de/10.1594/PANGAEA.816333>).

Kozeny J. (1927) Über kapillare Leitung des Wassers im Boden. Sitzungsberichte Akademie der Wissenschaften 136, 271-306.

Kumar A., Maini B., Bishnoi P. R., Clarke M., Zatsepina O., Srinivasan S. (2010) Experimental determination of permeability in the presence of hydrates and its effect on the dissociation characteristics of gas hydrates in porous media. J. Pet. Sci. Eng. 70,109-117.

Li B., Li X. S., Li G., Jia J. L., Feng J. C. (2013) Measurements of water permeability in unconsolidated porous media with methane hydrate formation. Energies 6, 3622-3636.

Liang H., Song Y., Liu Y. (2011) The measurement of permeability of porous media with methane hydrate. Pet. Sci. Technol. 29, 78-87.

Mualem Y. (1976) A new model for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated porous media. Water Resources Research 12, 513-522.

Park Y., Kim D. Y., Lee J. W., Huh D. G., Park K. P., Lee J., Lee H. (2006) Sequestering carbon dioxide into complex structures of naturally occurring gas hydrates. PNAS 103(34), 12690-12694.

Qin J., Kuhs W. F. (2013) Quantitative analysis of gas hydrates using Raman spectroscopy. AIChE Journal 59(6), 2155-2167.

Schicks J. M., Spangenberg E., Steinhauer B., Klump J., Giese R., Erzinger J., Haeckel M., Bigalke N., Savy J.-P., Kossel E., Deusner C., Wallmann K. (2010) Natural gas hydrates: development and test of innovative methods for gas production from hydrate bearing sediments. 1st Canadian Unconventional Resources & International Petroleum Conference, Society of Petroleum Engineers, Calgary, Canada, 137667.

Schoderbek D., Farrell H., Hester K., Howard J., Raterman K., Silpngarnlert S., Martin K. L., Smith B., Klein P. (2013) ConocoPhillips Gas Hydrate Production Test Final Technical Report. <http://www.netl.doe.gov>

Sloan E. D., Koh C. A. (2007) Clathrate Hydrates of Natural Gases. Marcel Dekker, Inc., New York.

Stone H. L. (1970) Probability model for estimating three-phase relative permeability. Journal of Petroleum Technology 22, 214-218.

Van Genuchten M. T. (1980) A closed-form equation for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated soils. Soil Science Society of America Journal 44, 892-898.

2. der wichtigsten Positionen des zahlenmäßigen Nachweises

Die Anschaffung der Softwarelizenzen war unabdingbar für die Durchführung der Simulationen und der Vorbereitung und Auswertung der Experimente. Erworben wurden Lizenzen für COMSOL Multiphysics (Finite Elemente Simulationen), Solid Works (Konstruktion und Berechnung von Druckbehältern und Einbauten, Erstellen von Konstruktionszeichnungen), Mathematica (Transport-Reaktions-Modellierung) und Avizo (Visualisierung von 3D-Datensätzen, MRT). Die Anschaffung von zusätzlichen Pumpen und Umlauftemperiersystemen ermöglichte die parallele Durchführung mehrerer temperierter Hochdruckexperimente und diente der Steigerung der effektiven Laborauslastung. Durch die Ausrüstung mit weiteren Sensorsystemen und einem ERT-System können nun auch orts aufgelöste Daten aus Druckbehältern gewonnen werden, die zu groß für den Einsatz im MRT oder im Ramanspektrometer sind. Der Erwerb von speziell angepassten Triaxialzellen ermöglicht die Erfassung geomechanischer Parameter. Basierend auf den Erkenntnissen der kürzlich durchgeführten Feldtests hat sich herauskristallisiert, dass diese Parameter eine wichtige Rolle für die Beurteilung von Förderszenarien spielen. Der Austausch des Raman-Lasers ermöglichte die Fortführung der Raman-Experimente über die Lebensdauer des alten Lasers hinaus. Mit der Konstruktion einer Durchflusszelle für Ramanexperimente konnte der CO₂-Austausch erstmals im realistischeren dynamischen Prozess anstatt im flusslosen Zustand spektroskopisch auf Porenraumskala untersucht werden.

3. der Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit

Im asiatischen Bereich gibt es mehrere Länder (Japan, Südkorea, China, Indien und Taiwan) die einen ersten Feldtest zur Förderung mariner Gashydrate durchgeführt haben oder in absehbarer Zukunft durchführen wollen. Die Abbaustrategien dieser Länder konzentrieren sich zum jetzigen Zeitpunkt auf Abbautechniken aus dem konventionellen Öl- und Gasbereich, um den Aufwand für den Feldtest möglichst gering zu halten. Diese Abbautechniken sind nicht für den Gashydratabbau optimiert und liefern aus diesem Grund suboptimale Förderraten. Im SUGAR-Projekt wurden mit hohem Aufwand innovative und komplexe Abbaustrategien untersucht, deren Implementierung die Wirtschaftlichkeit der Gashydratförderung erhöhen soll. Mittel- bis langfristig kann so die Attraktivität des Gashydratabbaus auch für andere Interessengruppen erhöht und der Markt für die in SUGAR vertretenen Industriepartner ausgebaut werden. Zudem wird mit der Kombination von CO₂-Einspeisung und Methanförderung ein Konzept für eine klimaneutrale Förderstrategie von Energieträgern auf Kohlenwasserstoffbasis vorgelegt.

4. des voraussichtlichen Nutzens, insbesondere der Verwertbarkeit des Ergebnisses im Sinne des fortgeschriebenen Verwertungsplans

Gashydrate stellen eine erhebliche Energieressource dar, deren kommerzieller Abbau mittel- bis langfristig in Angriff genommen werden wird. Die in SUGAR getesteten und simulierten Abbaustrategien werden eine Grundlage für Entscheidungsfindungsprozesse von Unternehmen bilden, die an einer Produktion von Erdgas aus Gashydraten interessiert sind. Besonders ist dabei das vom SUGAR-Projekt entwickelte Konzept zur Verbesserung der Fördermengen durch die gleichzeitige Einspeisung von überkritischem CO₂ zu erwähnen. Dieses erlaubt die klimaneutrale Verwertung eines Energieträgers auf Kohlenwasserstoffbasis und verbessert die Nachhaltigkeit der Fördermethode in erheblichem Umfang. Zudem wird die Nutzung von CO₂-Injektion, CH₄-CO₂-Hydratumwandlung und Bildung von CO₂-reichen Sekundärhydraten als vielversprechende Möglichkeit zur Lösung der bekannt gewordenen technischen Probleme (z.B. Wasser- und Sandproduktion) eingestuft. Die Erkenntnisse aus den ersten beiden Projektphasen fließen sowohl in die Arbeiten der dritten Projektphase ein, als auch in die konzeptionelle Planung eines angestrebten Feldtests auf europäischer Ebene. Durch die Sichtbarkeit der Ergebnisse auf internationalen Konferenzen und Workshops und durch die Beteiligung von Mitgliedern des SUGAR-Konsortiums an den Vorbereitungen zur Planung des europäischen Feldtests steigt

auch die Sichtbarkeit der beteiligten Industriepartner in den an Gashydratförderung interessierten Fachkreisen und Unternehmen. Auf diese Weise wird diesen Partnern eine verbesserte Positionierung auf dem Zukunftsmarkt der Gashydrattechnologie ermöglicht.

5. des während der Durchführung des Vorhabens dem ZE bekannt gewordenen Fortschritts auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen,

Die wichtigsten während der Projektlaufzeit bekannt gewordenen neuen Erkenntnisse sind die Ergebnisse der Feldtests, die in den Jahren 2012 und 2013 durchgeführt worden sind. Die Ergebnisse und Daten des Alaska Feldtests 2012 sind öffentlich und stehen dem SUGAR-Konsortium zur Verfügung. Sie sind am GEOMAR analysiert worden und die gewonnenen Erkenntnisse sind direkt in die Aktualisierung der Planung des Projektablaufs eingeflossen. Generell bestätigen sie den Ansatz des Projektes, die Methanausbeute durch Injektion eines Austauschgases zu erhöhen und die Kontinuität der Produktion durch Kontrolle geomechanischer Parameter zu gewährleisten. Durch die Lektüre von Fachartikeln und den Besuch wissenschaftlicher Konferenzen wurden Fortschritte anderer internationaler Forschergruppen erfasst und haben bei Bedarf Eingang in unsere Arbeiten gefunden. Diese in das Projekt eingegangenen Arbeiten anderer Stellen sind in der ausführlichen Darstellung der Vorhabenergebnisse durch Zitate der entsprechenden Originalarbeiten gekennzeichnet.

6. der erfolgten oder geplanten Veröffentlichungen des Ergebnisses nach Nr. 6.

a) Artikel in internationalen Fachzeitschriften

Veröffentlicht:

Haeckel M. (2011) Natürliche Gashydrate – potenter Energieträger und Option zur CO₂-Speicherung. Energie-Wasser-Praxis 62(12), 104-109.

Wallmann K., Haeckel M., Bohrmann G., Suess E. (2011) Zukünftige kommerzielle Nutzung von Methanhydratvorkommen im Meeresboden. In: Warnsignal Klima: Die Meere - Änderungen & Risiken, Lozan J. L., Graßl H., Karbe L., Reise K. (eds.), Universität Hamburg, 285-288.

Deusner C., Bigalke N., Kossel E., Haeckel M. (2012) Methane production from gas hydrate deposits through injection of supercritical CO₂. Energies 5(7), 2112-2140.

Kossel E., Deusner C., Bigalke N., Haeckel M. (2013) Magnetic resonance imaging of gas hydrate formation and conversion at sub-seafloor conditions. Diffusion Fundamentals 18 (15), 1-4.

Deusner C., Bigalke N., Kossel E., Haeckel M. (2013) Methanproduktion aus marinen Gashydraten: Experimente zur CH₄-CO₂-Hydratumwandlung unter Hochdruckbedingungen, Chemie Ingenieur Technik 85(9), 1417-1418.

Deusner C., Bigalke N., Kossel E., Haeckel M. (2014) Technical aspects of gas hydrate conversion and secondary gas hydrate formation during injection of supercritical CO₂ into CH₄-hydrate-bearing sediments. Conference Proceedings of the 8th International Conference on Gas Hydrates, Peking, China.

Gharasoo M., Deusner C., Bigalke N., Kossel E., Haeckel M. (2014) Spatial and temporal modeling of thermal effects during CO₂ injection into methane-hydrate reservoirs. Conference Proceedings of the 8th International Conference on Gas Hydrates, Peking, China.

Kossel E., Deusner C., Bigalke N., Haeckel M. (2014) Experimental investigation of water permeability in quartz sand as function of gas hydrate saturation. Conference Proceedings of the 8th International Conference on Gas Hydrates, Peking, China.

Wallmann K., Haeckel M. (2014) Gashydrate im Meeresboden : Erdgasgewinnung und CO₂-Speicherung. Geographie aktuell & Schule 36 (207), 15-18.

Haeckel M., Wallmann K. (2014) Marine Gashydrate: Erdgasgewinnung und CO₂-Speicherung. Econet Monitor (Ausgabe März), 16-18.

In Vorbereitung:

Bigalke, N.K., Savy, J.P., Kossel, E., Aloisi, G., Pansegrau, M., Haeckel, M., Uptake of hydrate-forming gases by water confined to cylindrical capillaries. Applied Spectroscopy.

Bigalke, N.K., Deusner, C., Kossel, E., Haeckel, M., CO₂ injection into CH₄ hydrate reservoirs: controls of microscale processes. Energies.

Deusner C., Kossel E., Bigalke N., Haeckel M., Gas hydrate exchange and secondary gas hydrate formation after injection of supercritical CO₂ – technical implications from continuous and discontinuous injection strategies.

Deusner C., Kossel E., Bigalke N., Haeckel M., Gas hydrate reactions after injection of CO₂ or N₂:CO₂ mixtures into gas hydrate bearing sediments – Ways to improve CH₄ release and CO₂ retention.

Gharasoo M., Haeckel M., CO₂-methane exchange in hydrate: Simulating the laboratory experiments with a continuous stirred tank model. Energies.

Kossel E., Deusner C., Bigalke N., Haeckel M., Dependence of water permeability in sand on gas hydrate saturation.

b) Vorträge bei internationalen Konferenzen und Instituten

Haeckel M., Gas hydrates in the marine environment: From cold seeps to gas production & CCS, Graduate School "BuildMoNa", University of Leipzig, Germany, 16. September 2011.

Haeckel M., Modelling of methane budgets & Gas hydrates as a potential energy resource, ECORD Summerschool "Subseafloor fluid flow and gas hydrates", MARUM, University of Bremen, Germany, 14+15. September 2011.

Haeckel M., Natürliche Gashydrate – Zukünftige Energiequelle der Zukunft und CCS-Option?, MARICUBE "ergeb: Forum Energie", Brunsbüttel, Germany, 2. Dezember 2011.

Deusner C., Gashydrate, DVGW Hamburg, 1. März 2012.

Kossel E., Haeckel M., Wallmann K., Bialas J., The German gas hydrate initiative SUGAR – from exploration to exploitation of marine gas hydrates. Fiery Ice 2012, Sapporo, Japan, 28. Mai – 1. Juni 2012.

Haeckel M., Gashydrate im Meeresboden – Von kalten Methanquellen zum Energierohstoff. 29. Fortbildungs- und Vortragstagung der Fachgruppe Chemieunterricht „Chemie macht Schule!“, Freiburg, 13-15. September 2012.

Bigalke, N., Clathrathydrate – Bildung und Möglichkeiten der Nutzung von Gas im Käfig. Gastvortrag Jungchemiker Forum – Gesellschaft Deutscher Chemiker, Universität Potsdam, Potsdam, 21. Januar 2013.

Kossel, E., Gashydrate im Meeresboden – von kalten Methanquellen zum Energierohstoff, 8. Curie-Minisympodium, Hannover, 15. Februar 2013.

Deusner, C., Bigalke, N., Kossel, E. und Haeckel, M., Methanproduktion aus marinen Gashydraten: Experimente zur CH₄-CO₂-Hydratumwandlung unter Hochdruckbedingungen. Jahrestreffen der Fachgruppe Hochdruckverfahrenstechnik, Berlin, 28. Februar – 1. März 2013.

Deusner, C., Bigalke, N., Kossel, E. und Haeckel, M., CO₂ injection into submarine, CH₄-hydrate bearing sediments: Parameter studies towards the development of a hydrate conversion technology. European Geosciences Union General Assembly 2013, Wien, Österreich, 7-12. April 2013.

Deusner, C., Bigalke, N., Kossel, E. und Haeckel, M., Studies towards the Development of a CH₄ Production Technology by CO₂ sequestration into submarine hydrate reservoirs, 75th EAGE Conference & Exhibition incorporating SPE EUROPEC 2013, London, 10. Juni 2013.

Deusner, C., Bigalke, N., Kossel, E. und Haeckel, M., Methanproduktion aus marinen Gashydraten: Experimente zur CH₄-CO₂-Hydratumwandlung unter Hochdruckbedingungen, Jahrestreffen der ProcessNet Fachgemeinschaft „Fluiddynamik und Trenntechnik“, Würzburg, 25.-27. September 2013.

Gharasoo, M., Haeckel, M.: A COMSOL-based Model for Simulation of Methane-Hydrate Dissociation by the Injection of Superheated Carbon Dioxide, COMSOL Conference 2013, Rotterdam, 23.-25. Oktober 2013.

Deusner, C., Bigalke, N., Kossel, E. und Haeckel, M., Gas production via injection of CO₂, Helmholtz-CAS Joint Research Group Kick-off Meeting and Workshop, Guangzhou, China, 15.-17. April 2014.

Kossel, E., Permeability Changes During Gas Hydrate Formation, Helmholtz-CAS Joint Research Group Kick-off Meeting and Workshop, Guangzhou, China, 15.-17 April 2014.

Deusner, C., Haeckel, M., Gashydrate im Meeresboden - Von kalten Methanquellen zum Energierohstoff, 5. Jahrestreffen Seniorexperten Chemie, Braunschweig, 6.-8. Mai 2014.

Deusner, C., Bigalke, N., Kossel, E., Haeckel, M., Technical aspects of gas hydrate conversion and secondary gas hydrate formation during injection of supercritical CO₂ into CH₄-hydrate-bearing sediments, 8th International Conference on Gas Hydrates, Peking, China, 28.7.-1. August 2014.

Gharasoo, M., Deusner, C., Bigalke, N., Kossel, E., Haeckel, M., Spatial and temporal modeling of thermal effects during CO₂ injection into methane-hydrate reservoirs, 8th International Conference on Gas Hydrates, Peking, China, 28.7.-1. August 2014.

c) Poster bei internationalen Konferenzen und Instituten

Kossel E., Deusner C., Bigalke N., Haeckel M., Methane recovery from gas hydrates by injection of supercritical CO₂: Influence of thermodynamic and geometric properties. Fiery Ice 2012, Sapporo, Japan, 28. Mai – 1. Juni 2012.

Kossel, E., Deusner, C., Bigalke, N. und Haeckel, M. (2012) *MRI of Gas Hydrate Formation and Conversion at Sub-Seafloor Conditions*, Magnetic Resonance in Porous Media 11, Guildford, UK, 9.-13. September 2012.

Schroller, D., Haeckel M., Wallmann K., Modeling of fluid flow controlled turnover rates at the fracture. 2nd ECO2 annual meeting, Bergen, Norwegen, 13. – 16. Mai 2013.

Deusner, C., Kossel, E., Bigalke, N., Gharasoo, M.G. und Haeckel, M., CO₂ Injection into Submarine, CH₄-Hydrate-Bearing Sediments: Geochemical Implications of a Hydrate Conversion Technology, Goldschmidt Conference, Florenz, Italien, August 25.-30. August 2013.

Schroller, D., Haeckel, M., Wallmann, K., Modeling of small scale convection cells at marine seeps. 3rd ECO2 annual meeting, Salina, Italien, 2.-6. Juni 2014.

Kossel, E., Deusner, C., Bigalke, N., Haeckel, M., Experimental Investigation of Water Permeability in Quartz Sand as Function of Gas Hydrate Saturation, 8th International Conference on Gas Hydrates, Peking, China, 28.7.-1. August 2014.

d) Berichte

Kossel, E., Bigalke, N. K., Pinero, E. und Haeckel, M. (2013) The SUGAR Toolbox : a library of numerical algorithms and data for modelling of gas hydrate systems and marine

environments, GEOMAR Report 8, (DOI: 10.3289/GEOMAR_REP_NS_8_2013 und <http://doi.pangaea.de/10.1594/PANGAEA.816333>).

Bialas J., Klauke I., Haeckel, M. (2014) FS MARIA S. MERIAN Fahrtbericht / Cruise Report MSM-34 / 1 & 2 – SUGAR Site, GEOMAR Report 15, GEOMAR Helmholtz Centre for Ocean Research Kiel, 109 p.

e) Masterarbeiten

Schneider, J. (2014) Gasproduktion aus Methanhydraten am Beispiel des Ignik Sikumi Feldtests, Alaska, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel.