

# **Abschlussbericht**

Für die Teilprojekte: SUGAR II B1 und B2

Titel: „Numerische Simulation des Hydratabbaus“ (B1) und „Weiterentwicklung und Test der in-situ Oxidation als Methode zur Gasgewinnung aus hydratführenden Sedimenten“ (B2)

Zuwendungsempfänger:

Helmholtz-Zentrum Potsdam Deutsches GeoForschungsZentrum GFZ

Telegrafenberg

14473 Potsdam

Förderkennzeichen: 03SX320E

Laufzeit: 01.08.2011-31.12.2014

Projektleitung: Dr. Judith M. Schicks

## **I Kurze Darstellung**

### **1. Aufgabenstellung**

#### **1.1 SUGAR B1**

Ziel des Teilvorhabens SUGAR II B1 war die Weiterentwicklung der Simulatoren zur Modellierung des Gashydratabbaus sowie die Verifizierung der Modelle anhand der Ergebnisse aus Labor- und Feldversuchen im Rahmen von SUGAR II B2.

Zudem sollten anhand von Daten aus natürlichen Gashydrat-Lagerstätten Simulationsszenarien entwickelt werden, welche die geologischen Gegebenheiten dieser Lagerstätten besser berücksichtigen, als dies in den idealisierten Modellen der ersten Projektphase der Fall war. Damit sollten Eckdaten für die Bewertung verschiedener Produktionsszenarien gewonnen werden. Weiterhin sollten in numerischen Simulationen verschiedene Abbauszenarien unter natürlichen Randbedingungen modelliert werden.

Ein weiteres Teilvorhaben von SUGAR II B1 war die Simulation der Prozesse im Nahbereich des Bohrloches. Dabei sollten die experimentellen Daten aus den Laborversuchen des parallel laufenden Teilprojekts SUGAR II B2 in die numerische Modellierung einfließen. Dazu gehörte auch die Vorbereitung und Auswertung der

Tests, der im Rahmen von SUGAR II B2 entwickelten Bohrlochsonde durch numerische Modelle.

## **1.2 SUGAR B2**

Ziel des GFZ-Teilvorhabens im Rahmen des Teilprojekts SUGAR B2 war die Entwicklung und der Test eines Reaktorkonzepts zur Gewinnung von Gas aus hydrattführenden Sedimenten. Dazu sollte die in der SUGAR I Phase entwickelte katalytische in-situ Oxidation von Methan genutzt werden. Die katalytische Oxidation erzeugt in einem Gegenstrom-Wärmetauscheaktor die notwendige Energie für die Zersetzung der Gashydrate. Als katalytische Reaktion wird die totale Oxidation von Methan (TOM) bevorzugt, die im Vergleich zur partiellen Oxidation von Methan (POM) mehr Energie freisetzt. Für eine erfolgreiche Adaption des Reaktors als Bohrlochsonde müssen der Abtransport des bei der TOM entstehenden Kondenswassers realisiert sowie die Wärmeübertragung in die Umgebung optimiert werden. Dieser Optimierungsprozess umfasst das Zusammenspiel von Katalysator und Reaktorgeometrie, die Entwicklung und den Einbau einer Pumpe und die Übertragung der Wärme von dem heißen Katalysatorbett und dem heißen Abgas auf die hydrattführende Umgebung. Alternativ zur TOM sollten, sofern möglich, die Katalysatoren hinsichtlich der POM getestet werden, bei der im Idealfall kein Wasser entsteht. Für die Versorgung des Reaktors mit Methan aus Methanhydraten sollte die Möglichkeit der direkten Abtrennung des Gases im Sedimentpaket untersucht sowie eine nachfolgende Gassammeleinheit entwickelt werden. Zur Entwicklung eines bohrlochtauglichen Reaktors gehört zudem eine bohrlochtaugliche Zu- und Ableitung für Gase (Wasserstoff, Luft) bzw. Abgase.

Der Reaktor im Labormaßstab sollte zunächst in dem in der ersten SUGAR Phase realisierten großvolumigen Reservoirsimulator (LARGE Scale Reservoir Simulator, LARS) getestet werden. Um verlässliche Aussagen über die Verteilung der Gashydrate um den Reaktor zu ermöglichen, wurde LARS in der zweiten SUGAR Phase mit einer elektrischen Widerstands-Tomographie (electrical resistivity tomography, ERT) ausgestattet.

Der Reaktor sollte nach gründlichen Labortests zu einer Bohrlochsonde weiterentwickelt, gebaut und im Bohrloch der kontinentalen Tiefbohrung (KTB; Windischeschenbach) auf Bohrtauglichkeit geprüft werden. Die Daten aus den Labor- und Feldversuchen fließen in numerische Simulationen ein, die die Auswertung und

Interpretation der experimentellen Daten unterstützen (SUGAR II B 1) und dies abbilden.

## **2. Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde**

### **SUGAR B1 und SUGAR B2**

Bei ersten Abbautests natürlicher Gashydrate im arktischen Mallik (2001/2002) wurde die thermische Stimulation zur Auflösung der Hydrate im Sediment genutzt. Der Wärmeeintrag wurde durch heißes Fluid von der Oberfläche geregelt, wobei es zu einem hohen Wärmeverlust kam. Vor diesem Hintergrund und basierend auf den Erkenntnissen aus der am GFZ betriebenen Grundlagenforschung an Gashydraten wurden Forschungen zur thermischen Stimulation durch in-situ Verbrennung von Methan in terrestrischen als auch marinen Hydratlagerstätten vorangetrieben. Als Grundlage für die lokale Wärmeproduktion in Gashydrat-Lagerstätten wurde am GFZ im Rahmen der ersten SUGAR Phase die exotherme katalytische Oxidation von Methan in einem Gegenstrom-Wärmetauscheaktor erfolgreich untersucht und im Labormaßstab getestet. Diese Tests erfolgten in einem – ebenfalls in der ersten SUGAR Projektphase - entwickelten und gebauten Reservoirsimulators im Pilotmaßstab. So konnten geeignete Katalysator-Materialien und das Design eines Prototyp-Reaktors im Labor getestet werden. Auf dieser Grundlage sind die Entwicklung und Tests sowie der spätere Bau einer geeigneten Bohrlochsonde möglich.

In der ersten SUGAR-Phase von 2008-2011 wurden erste Computermodelle zunächst mit *Though+Hydrate* und später in *CMG STARS* entwickelt. Diese Modelle sind auf Grund von begrenzter Rechenkapazität, Datenbasis und Implementierung von Daten vereinfacht erstellt worden. Für die Aussagekraft dieser Modelle sind weitere Anpassungen an die natürlichen Bedingungen der Reservoirs notwendig. Darunter fällt auch eine detailliertere Darstellung der tatsächlichen Hydratverteilung im System, welche in den bestehenden Modellen als homogen bzw. aus horizontalen Schichten bestehend angenommen wurde. Weiterhin wurden einige Prozesse (Foamy Oil-Effekt, Temperaturentwicklung in der unmittelbaren Nähe des Reaktors) noch nicht vollständig verstanden und in den Modellen berücksichtigt. Die Auswirkungen einiger dieser Prozesse sollten in den Arbeiten am GFZ untersucht werden und deren Wirken in Wirtschaftlichkeitsberechnungen einfließen.

Beide Teilprojekte sollten im Rahmen des BMWi-Förderprogramms „Schifffahrt und Meerestechnik im 21. Jahrhundert“ zum Ziel des Gesamtvorhabens SUGAR II, nämlich der Entwicklung einer umweltfreundlichen Nutzung von marinen Gashydratlagerstätten, beitragen.

### **3. Planung und Ablauf des Vorhabens**

#### **3.1 SUGAR B1**

Folgende Forschungs- und Entwicklungsarbeiten sollten im Rahmen des Teilprojektes SUGAR II B1 durchgeführt werden:

1. Simulation von Produktionsszenarien: Simulation der Förderung von Methan aus Gashydraten und Speicherung von CO<sub>2</sub> in Form von CO<sub>2</sub>-Hydraten in der Formation unter realitätsnahen geologischen Modellbedingungen. Die Produktionsszenarien umfassen – in Abstimmung mit den Partnern im Teilprojekt – die Förderung von Methan aus Methanhydraten durch Druckentlastung, durch thermische Stimulation und durch Einspeisung von CO<sub>2</sub>. Geologische Lagerstättenmodelle werden in die Simulationen adaptiert.
2. Simulation der Prozesse im Nahbereich der Bohrung: Übertragung der Ergebnisse aus dem tomographischen System im Druckbehälter (GFZ; SUGAR II B2) auf Modelle des Nahbereichs einer Förderbohrung für Methan aus Methanhydraten. Simuliert werden die Prozesse im Nahbereich der Bohrung unter Berücksichtigung der dreidimensionalen Verteilung des Gashydrats im Sediment.
3. Vorbereitung und Auswertung des 1. KTB Feldtests: Erstellung eines Modells der KTB und Simulation des Feldtests des Reaktors im GFZ-Teilvorhaben im Rahmen des SUGAR Teilprojekts B2. Vergleich der Modellergebnisse mit den Messdaten aus dem Feldtest und Validierung der Modellergebnisse.
4. Bestimmung von Basisdaten für Wirtschaftlichkeitsberechnungen: Nutzung der Ergebnisse der Simulationen von Produktionsszenarien und der Prozesse im Nahbereich des Reaktors zur Wirtschaftlichkeitsberechnung. Dies umfasst Parameterstudien zu Fördermengen, Förderraten und zur Anzahl und Geometrie der Förderbohrungen in den verschiedenen Produktionsszenarien.

5. Numerische Simulation der Experimente in LARS und Validierung der Simulationsparameter: Unterstützung bei der Abbildung, Auswertung und Interpretation der Laborversuche zum Abbau von Gashydraten in LARS.

Mit Hilfe der numerischen Simulationen konnte besonders bei der experimentell im LARS nicht messbaren Permeabilität eine deutliche Verbesserung der Interpretation der gewonnenen Labordaten erreicht werden.

Die Wiedergabe der Temperaturverläufe während der Experimente durch die numerischen Simulationen konnte deutlich verbessert werden. So konnte die durch die thermische Stimulation hervorgerufene, bisher aber nur vermutete Konvektion in der unmittelbaren Nähe des Reaktors mit dem Modell nachgewiesen werden.

Die bisher nur schlecht mit numerischen Simulationen darstellbaren Gas- und Wasserförderungskurven konnten mit Hilfe des „foamy oil“-Ansatzes deutlich verbessert werden. Dieser wurde im Rahmen des SUBAR II B1 Projektes in die Modelle integriert.

### **3.2 SUGAR B2**

Folgende Forschungs- und Entwicklungsarbeiten sollten im Rahmen des Teilprojektes SUGAR B2 durchgeführt werden:

1. Auswahl und Prüfung verschiedener Katalysatoren für die katalytische in-situ Oxidation von Methan (totale und partielle Oxidation von Methan).
2. Optimierung des Reaktors für die totale Oxidation von Methan ( $\text{CH}_4$ -Umsatz, Wasserabscheidung, Wärmeübertragung). Test des Reaktors in LARS.
3. ggf. Optimierung des Reaktors für die partielle Oxidation von Methan ( $\text{CH}_4$ -Umsatz, Wärmeübertragung). Test des Reaktors in LARS
4. Konzeptionierung und Bau eines für ein Bohrloch geeigneten Reaktors sowie der Zu- und Ableitungen für Gase und Abgase.

5. Test des Reaktors an der Kontinentalen Tiefbohrung KTB in Windischeschenbach.
6. Durchführung von Tests zur Separierung von Methan aus dem Porenraum: Entwicklung eines labormaßstäblichen Versuchsaufbaus zum Test von Membranen, Evaluierung und Test ausgesuchter Membranen, Design und Bau einer membranbasierten Gassammeleinheit am Reaktor
7. Auf- und Einbau einer elektrischen Widerstands-Tomographie (ERT) in LARS: Der Einbau der ERT (electrical resistivity tomography) in den großvolumigen Reservoirsimulator LARS (LARGE Scale Reservoir Simulator) dient zur Spezifizierung der Gashydratverteilung im LARS während der Formation und dem Abbau von Gashydraten.
8. Test der ERT in verschiedenen Gashydratbildungs- und -abbauversuchen.
9. ggf. zusätzliche Studien zum Verständnis der Hydratbildungs- und Migrationsprozesse in LARS

Entsprechend der Zielvorgaben wurde ein erstes bohrlochtugliches Reaktordesign gemeinsam mit der Astro- und Feinwerktechnik Adlershof GmbH erarbeitet und nach den gelieferten Konstruktionsplänen in der Feinmechanikwerkstatt des Helmholtz-Zentrums Potsdam Deutsches GeoForschungsZentrum GFZ gefertigt; größere Teile wurden zugeliefert. Neben der Entwicklung des Reaktors und der Anpassung der Sensoren für den Einsatz im Bohrloch wurde zudem eine Pumpe für den Reaktor entwickelt, die den Abtransport des entstehenden Kondenswassers ermöglicht. Wie geplant konnte der Reaktor-Prototyp nach 28 Monaten an der Kontinentalen Tiefbohrung (KTB) in Windischeschenbach erfolgreich getestet werden. Für den dauerhaften und sicheren Betrieb wurde er nachfolgend durch eine Telemetrie-Einheit ergänzt, die die Versorgung weiterer Sensoren und Ventile ermöglicht. Das System wurde u.a. auf Einladung auf verschiedenen Konferenzen vorgestellt (EGU 2014, ICGH 2014, AGU 2014).

Für die Reaktorentwicklung wurden verschiedene konventionelle Katalysatoren hinsichtlich ihrer Eignung getestet. Bereits in SUGAR I stellte sich Palladium als vielversprechendes, katalytisch aktives Material heraus. Erfolgreich waren Tests mit einem stärker an Palladium angereicherten  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Granulat, mit dem die totale Oxidation von Methan (TOM) im Labortest zündete und bei Temperaturen  $\geq 500^\circ\text{C}$

stabil ablief. Die TOM ist der partiellen Oxidation (POM) energetisch überlegen und durch die Entwicklung und den Einbau einer Pumpe, die das bei der TOM entstehende Reaktionswasser abtransportiert, auch für den Betrieb des Bohrlochreaktors geeignet.

Mit Beginn der Förderung wurde mit der Planung und dem Aufbau der elektrischen Widerstands-Tomographie (electrical resistivity tomography, ERT) in der großvolumigen Druckapparatur LARS begonnen. Die Entwicklung und der Bau der Hard- und Software wurden aufgrund von Liefer- und Fertigungsverzögerungen mit einem gewissen Zeitverzug gegenüber den Planungen umgesetzt. Die entstandene Zeitverzögerung wurde unter anderem dazu genutzt, den in der ersten Förderphase angeschafften CH<sub>4</sub>-Sensor der Firma CONTROS für eine Studie zum Lösungsverhalten von CH<sub>4</sub> in Wasser und der Dynamik der Hydratbildung aus der Lösung zu nutzen. Die Ergebnisse, die 2013 publiziert wurden (Waite & Spangenberg), führten zu einer technischen Veränderung des zu LARS gehörigen Gas-Wasser-Mischreaktors. Die durch den Umbau erreichte Steigerung der Hydratproduktionsraten erlaubte es die ursprünglich geplanten Experimente in einer deutlich kürzeren Zeit zu realisieren, so dass der Zeitverlust kompensiert und alle Ziele erfüllt werden konnten. In Zusammenarbeit mit Kooperationspartnern wurden in LARS Versuche zu allen bisher bekannten und möglichen Abbauverfahren durchgeführt. Dazu gehören die thermische Stimulation, die Druckabsenkung und ein CO<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub>-Austauschexperiment. Publikationen zu technischen Details (Priegnitz et al., 2013). und der Auswertung der tomographischen Daten sind bereits erschienen bzw. sind in Vorbereitung. Die Ergebnisse der Versuche wurden auf verschiedenen Konferenzen vorgestellt (EGU 2014; ICGH 2014).

Idealerweise soll das katalytisch zu oxidierende Methan in-situ gewonnen werden, d.h. der Reaktor soll so ausgerüstet werden, dass über eine Membran CH<sub>4</sub> aus dem hydratführenden Sediment direkt eingespeist werden kann. Hierzu wurde ein experimenteller Aufbau zum Test verschiedener Membrantypen realisiert. An diesem Aufbau wurden Membranen hinsichtlich ihrer Durchlässigkeit von CH<sub>4</sub> und H<sub>2</sub>O und ihrer Widerstandsfähigkeit gegenüber Druckdifferenzen getestet. Silikon-Schlauch-Membranen wurden für die Nutzung im LARS (Messung von Gaskonzentrationen während Hydratauf- bzw. abbau) konfektioniert und erwiesen sich als äußerst robust und vielversprechend für den weiteren Einsatz. Um das eingespeiste Methan vorhalten zu können, sollte im Folgenden eine Gassammeleinrichtung konzipiert werden. Aufgrund der Elternzeit von Frau Dr. Bettina Strauch ist das finale Ziel, der Bau der Gassammeleinheit sowie die erforderlichen Veränderungen der Reaktorgeometrie,

nicht erreicht worden. Jedoch konnte die Konzeptionierung der Einheit verwirklicht werden. Die Ergebnisse zur Eignung verschiedener Membranen wurde auf der Euromembrane 2012 Konferenz vorgestellt.

## **Wissenschaftlicher und technischer Stand, an den angeknüpft wurde.**

### **4.1 SUGAR B1**

Derzeitige Modellsimulationen der Produktionsszenarien von Methan aus Methanhydratlagerstätten (MHLS) basieren auf den Lagerstättenklassifikationen von Moridis et al. [2007] sowie Moridis and Reagan [2007a, 2007b]. Darin werden vier MHLS-Typen unterschieden: eine Typ-1 Lagerstätte ist aus zwei Horizonten aufgebaut, einer Hydratschicht im Hangenden und einer gas- und wassergesättigten Schicht im Liegenden. Im Typ-2 wurde zudem eine wasserführende Schicht im Liegenden eingeführt, während Typ-3 Hydratlagerstätten nur eine hydratführende Schicht beinhalten, die von keiner fluiden Phase umgeben ist. Typ-4 Hydratlagerstätten repräsentieren einfache marine Lagerstätten (LS), in der die hydratführende Schicht durch undurchlässige Formationen begrenzt wird [Moridis and Sloan, 2007]. Die Klassifizierungen in Typ 1 bis 4 stellen die Generalisierung geologischer Formationen dar. Zur Vereinfachung des Modellaufbaus und Reduzierung der Rechenkapazitäten werden u.a. eine homogene Hydratverteilung und eine großräumige Ausdehnung der geologischen Formation angenommen. Die Modellkonzepte beschreiben allgemein die Randbedingungen, die an hydratführenden Sedimenten vorliegen können. So werden mögliche Strömungsphänomene wie „hydraulische Kurzschlüsse“ an anliegenden Grundwasserleitern (Typ-2) abgebildet. Für das Szenario einer submarinen LS werden als Randbedingung lediglich geringdurchlässige Gesteinsformationen definiert (Typ-4).

Bereits in der ersten SUGAR-Phase wurde für die numerische Simulation von Gashydraten CMG Stars der Firma CMG Ltd. ausgewählt und erste Modelle erstellt [Klump et al. 2011]. Diese Modelle wurden nun weiterentwickelt.

In einer Veröffentlichung von Wright et al. [2011] zum Mallik Feldtest 2008 und einer Veröffentlichung zur numerischen Simulation von Uddin et al. [2010] wurde auf ein unkonventionelles Strömungsverhalten während des Gashydratabbaus hingewiesen. Dieses Strömungsverhalten, welches mit dem „Foamy-Oil-Effekt“ verglichen wird, beschreibt eine vorübergehende Retention von Gasblasen im Porenwasser. Erst nachdem sich die Gasblasen über einzelne Porenräume hinaus zu einer Gasphase verbunden haben, wird diese wieder mobil und kann gefördert werden. Dieser Prozess der verzögerten Gasproduktion sollte am GFZ durch Experimente bestätigt werden und in den entsprechenden numerischen Modellen implementiert werden.

Weiterhin wurde die in der ersten SUGAR-Phase entwickelte Plattform für die Dokumentation und den Austausch von Daten genutzt und weiterentwickelt.

## **4.2 SUGAR B2**

Die vielversprechenden experimentellen Ergebnisse aus der ersten SUGAR-Phase bildeten die Basis für dieses Vorhaben. Hier konnte gezeigt werden, dass die exotherme katalytische Oxidation von Methan grundsätzlich genutzt werden kann, um gashydratführende Sedimente direkt thermisch zu stimulieren; ohne offene Flamme und ohne direkten (stofflichen) Kontakt zur Umgebung, wie dies bei anderen in-situ Verbrennungsverfahren der Fall ist [Schicks et al. 2010, Schicks et al., 2011]. In der ersten SUGAR Phase wurden verschiedene Metalle auf ihre katalytischen Eigenschaften getestet [Schicks et al. 2013]. Ebenfalls in der ersten SUGAR-Projektphase wurde LARS, ein großvolumiger Reservoirsimulator mit einem Volumen von 425l entwickelt und gebaut um Untersuchungen zur Wärmeübertragung und Nutzung dieses Prinzips der katalytischen in-situ Oxidation von Methan in gashydratführenden Schichten im Pilotmaßstab durchzuführen [Schicks et al. 2010, Schicks et al. 2013]. Der erfolgreiche Bau von LARS basiert auf der langjährigen Erfahrung am GFZ im Aufbau von Apparaturen zur Bildung von gashydratführenden Sedimenten [Spangenberg & Kulenkampff 2006a; Spangenberg et al. 2005; Spangenberg et al., 2014] sowie allgemein der Durchführung von Hochdruckexperimenten. Bereits in SUGAR I wurden erste Experimente mit dem Testreaktor in LARS durchgeführt [Schicks et al. 2013]. In der zweiten SUGAR-Phase lag ein Ziel in der Fortführung dieser Versuche und in der Höherkalierung des Wärmetausch-Gegenstromreaktors vom Labor- zum Feldmaßstab.

Die Nutzung der Reaktionswärme der katalytischen Oxidation von Methan in einem Reaktor zur Freisetzung von Gas aus natürlichen Hydratvorkommen ist nach unserem Kenntnisstand einmalig. Daher hatte das GFZ bereits im Oktober 2004 ein Patent für das „Verfahren und Vorrichtung zur thermischen Stimulation von Gashydratformationen“ beim Deutschen Patent- und Markenamt eingereicht. Das Deutsche Patent Nr. 10 2004 048 692 wurde erteilt und die entsprechende Urkunde am 21.12.2006 ausgestellt. Das Verfahren wurde ebenfalls in den USA und in Kanada zum Patent angemeldet. Das amerikanische Patent wurde im März 2011 [US 7,905,290 B2] erteilt. Das kanadische Patent wurde im Juni 2011 [No. 2,522,634] erteilt.

Elektrische und akustische Verfahren haben sich in der Vergangenheit als die effektivsten Methoden bei der Detektion von Gashydraten im Porenraum erwiesen [Pearson et al., 1986; Priest et al., 2005]. Numerische Vorarbeiten und Experimente im kleinvolumigen Maßstab sind auch am GFZ durchgeführt worden, um den Einfluss von Gashydraten auf die elektrischen Eigenschaften eines Probenkörpers detaillierter zu untersuchen [Spangenberg, 2001; Spangenberg et al., 2005; Spangenberg und Kulenkampff, 2006b]. Die Erkenntnisse dieser Arbeiten legten nahe, dass eine elektrische Widerstandstomographie für die lokale sowie temporale Visualisierung der Gashydratverteilung in dem vorhanden großvolumigen Druckreservoir sehr geeignet wäre.

#### *Verwendete Literatur:*

*Klump, J., Galkin, A., Giraldo, C., Schicks, J.M. (2011): Using hydrocarbon reservoir modeling software for numerical modeling of laboratory experiments on gas hydrates. Proceedings of the 7th International Conference on Gas Hydrates, Paper-No.: 447 (Edinburgh, Great Britain, 2011).*

*Moridis, G.J., and E.D. Sloan (2007): Gas Production Potential of Disperse Low-Saturation Hydrate Accumulations in Oceanic Sediments, Journal of Energy Conversion and Management, 48(6), 1834-1849, 2007 – doi: 10.1016/j.enconman.2007.01.23 (LBNL-52568, 2006).*

*Moridis, G. J., and T. Reagan (2007a): Gas production from oceanic Class 2 hydrate accumulations, paper OTC 18866 presented at the Offshore Technology Conference, Am. Assoc. of Pet. Geol., Houston, Tex., 30 April to 3 May.*

*Moridis, G. J., and T. Reagan (2007b): Strategies for gas production from oceanic Class 3 hydrate accumulations, paper OTC 18865 presented at the Offshore Technology Conference, Am. Assoc. of Pet. Geol., Houston, Tex., 30 April to 3 May.*

*Moridis, G. J., M. B. Kowalsky, and K. Pruess (2007): Depressurization- induced gas production from Class 1 hydrate deposits, SPE Reservoir Eval. Eng., 10, 458–481, doi:10.2118/97266-PA.*

*Pearson, C., Murphy, J., und Hermes, R. (1986), Acoustic and resistivity measurements on rock samples containing tetrahydrofuran hydrates: laboratory analogues to natural gas hydrate deposits. Journal of Geophysical Research: Solid Earth (1978–2012), 91(B14), 14132-14138.*

*Priegnitz, M., Thaler, J., Spangenberg, E., Rücker, C., and Schicks, J. M. (2013). „A cylindrical electrical resistivity tomography array for three-dimensional monitoring of hydrate formation and dissociation”, Review of Scientific Instruments, 84(10), 104502.*

*Priest, J. A., Best, A. I. und Clayton, C. R. (2005), A laboratory investigation into the seismic velocities of methane gas hydrate-bearing sand. Journal of Geophysical Research: Solid Earth (1978–2012), 110(B4).*

*Ramanathan, R., A. Guin, R. W. Ritzi Jr., D. F. Dominic, V. L. Freedman, T. D. Scheibe, and I. A. Lunt (2010), Simulating the heterogeneity in braided channel belt deposits: 1. A geometric-based methodology and code, Water Resour. Res., 46, W04515, doi:10.1029/2009WR008111.*

Schicks, J.M., Steinhauer, B., Spangenberg, E., 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*, Proceedings of the CURIPC, Calgary, Canada, (Oktober 2010)

Schicks, J. M., Spangenberg, E., Giese, R., Steinhauer, B., Klump, J., and Luzi, M. (2011). „New approaches for the production of hydrocarbons from hydrate bearing sediments”, *Energies*, 4(1), 151-172.

Schicks, J., Spangenberg, E., Giese, R., Luzi-Helbing, M., Priegnitz, M., Beeskow-Strauch, B. (2013): *A Counter-Current Heat-Exchange Reactor for the Thermal Stimulation of Hydrate-Bearing Sediments*. - *Energies*, 6, 6, p. 3002-3016.

Spangenberg, E. (2001), *Modeling of the influence of gas hydrate content on the electrical properties of porous sediments*. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth (1978–2012)*, 106(B4), 6535-6548.

Spangenberg, E.; Kulenkampff, J.; Naumann, R.; Erzinger, J. (2005) “Pore space hydrate formation in a glass bead sample from methane dissolved in water” *Geophysical Research Letters*, 32, 24, L24301.

Spangenberg, E., Kulenkampff, J. (2006a) “Physical Properties of Gashydrate-Bearing Sediments”, In: *Proceedings of the Fifth International Conference on Gas Hydrates*, Tapir Acad. Press, 587-596.

Spangenberg, E. und Kulenkampff, J. (2006b), *Influence of methane hydrate content on electrical sediment properties*. *Geophysical Research Letters*, 33(24).

Spangenberg, E., Priegnitz, M., Heeschen, K., and Schicks, J. M. (2014) „Are Laboratory-Formed Hydrate-Bearing Systems Analogous to Those in Nature?”, *Journal of Chemical & Engineering Data*, accepted.

Uddin M, Wright F, Coombe D (2010) *Numerical Study of Gas Evolution and Transport Behaviours in Natural Gas-Hydrate Reservoirs*. *Journal of Canadian Petroleum Technology* 50:70–89.

Waite, W. F. u. a. (2009) “Physical properties of hydrate-bearing sediments” *Reviews of Geophysics*, 47(4), RG4003, doi:200910.1029/2008RG000279.

Wright JF, Uddin M, Dallimore SR, Coombe D (2011) *Mechanisms of gas evolution and transport in a producing gas hydrate reservoir: an unconventional basis for successful history matching of observed production flow data*. ICGH 2011, August 2011, Edinburgh.

## **5. Zusammenarbeit mit anderen Stellen.**

### **5.1 SUGAR B1**

Im Rahmen von SUGAR B1 wurden die Entwicklung der Modelle, die Simulationen und Annahmen in enger Absprache mit den Projektpartnern Fraunhofer Umsicht und GEOMAR Helmholtz-Zentrum für Ozeanforschung Kiel durchgeführt. Weiterhin wurde

die Kooperation mit Wissenschaftlern des Geological Survey of Canada aufrechterhalten und gemeinsame Aufgabenpakete bearbeitet.

## **5.2 SUGAR B2**

Im Rahmen eines Unterauftrages wurde mit den Firmen LogIn Bohrlochmessgeräte GmbH und der Firma Astro- und Feinwerktechnik Adlershof GmbH bei der Entwicklung und dem Bau der Bohrlochsonde zusammengearbeitet.

In einem weiteren Unterauftrag wurde zusammen mit der Firma Muschong eine Pumpe für den Abtransport des Kondenswassers in der Bohrlochsonde entwickelt.

Durch eine Kooperation mit Herrn Dr. Rücker, der Mitautor für ein Softwarepaket zur tomographischen Auswertung von elektrischen Widerstandsmessungen ist, war es möglich dieses für die ERT zu nutzen.

Im Rahmen einer projektinternen Kooperation mit der Gruppe von Herrn Dr. Matthias Haeckel vom GEOMAR, wurde ein Versuch zum CO<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub> Austausch in gashydratführenden Sanden im großvolumigen Reservoirsimulator LARS des GFZ erfolgreich durchgeführt.

In einer weiteren projektinternen Kooperation hat Frau Anne Schulz aus der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Reich (Technische Universität Bergakademie Freiberg) im Rahmen ihrer Dissertation Ramanspektroskopische Messungen am GFZ durchgeführt.

Vom GKSS-Forschungszentrum Geesthacht GmbH wurde Membranmaterial sowie eine Membrantestzelle zur Verfügung gestellt.

Die Kooperation mit der Columbia University New York wurde dahingehend ausgebaut, dass der Doktorand Garrett Fitzgerald für den Zeitraum von September 2011 bis März 2012 am SUGAR Projekt mitarbeitete.

## **II. Eingehende Darstellung**

### **1. Vorgegebene Ziele und erreichte Ergebnisse:**

#### **1.1 SUGAR B1**

Im Rahmen des Teilprojektes SUGAR B1 wurden in Absprachen mit den Kooperationspartnern mehrere Arbeitspakete definiert, auf die im Folgenden eingegangen wird.

##### **1.1.1 B1-1 Simulation von Produktionsszenarien**

Für die Methanföderung aus einer Methanhydratlagerstätte stehen verschiedene Technologien zur Ressourcengewinnung zur Verfügung. Dazu gehören die Druckentlastung als hydraulische Stimulation, die in-situ Temperaturerhöhung als thermische Stimulation und die  $\text{CH}_4\text{-CO}_2$  Austauschreaktion, die auf der Veränderung des stofflichen Gleichgewichtes basiert.

In Anlehnung an den im Jahr 2007/08 in Mallik 2L-38 stattgefundenen Feldtest zur Förderung von Methan mit Hilfe von Druckentlastung wurde ein 2D radialsymmetrisches numerisches Modell erstellt. Die Lagerstätte entspricht nach der Klassifizierung von Moridis et al. dem sogenannten Typ 2, bei dem die Gashydrat-Lagerstätte von einem darunterliegenden Grundwasserleiter begrenzt wird. Eine Besonderheit in Mallik ist die Lage der gashydratführenden Sedimente in 1100 m Tiefe bei  $11^\circ\text{C}$  unterhalb einer 600 m mächtigen Permafrost-Schicht. Die Simulation des Druckentlastungstests zeigt, dass sich nach einem bestimmten Zeitraum die Permeabilität des gashydratführenden Sediments durch den Hydraterfall im bohrlochnahen Bereich so stark erhöht hat, dass Wasser aus der wasserführenden Schicht gefördert wird. Die Gasförderraten nehmen dementsprechend mit der Zeit ab. Die Herausforderung dieser Produktionstechnik besteht darin, diese so anzuwenden, dass dieser hydraulische Kurzschluss vermieden wird. Am GFZ wurde in Anlehnung an den vorhandenen Daten und vorangegangenen Arbeiten von Uddin et al. (2010) in CMG Stars ein Lagerstättenmodell von der Mallik 2L-38 Bohrung nachgestellt. Dieses Modell erlaubt die Darstellung einer heterogenen Hydratverteilung entlang des Bohrlochs nach einem Produktionszeitraum von 10 und 30 Tagen (Abbildung 1). Weitere Modelle wurden zur thermischen Stimulation erstellt und gerechnet. Diese Modelle zeigen, dass man die Hydrate durch thermische Stimulation destabilisieren und damit Gas fördern könnte, jedoch ist der Wirkungsgrad im Vergleich zur Druckentlastung gering. Eine alleinige Förderung von Methan durch Druckentlastung in einem Gebiet mit Permafrost

ist jedoch fraglich, da sich eine Vereisung nicht ausschließen lässt. Aus diesem Grund wurde in den numerischen Modellen eine Kombination aus thermischer und hydraulischer Stimulation untersucht, um einer möglichen Eisbildung entgegenzuwirken. Simuliert wurde dazu eine Heizquelle im Bohrloch mit gleichzeitiger Druckentlastung. Resultat der Simulation ist, dass die Temperatur im bohrlochnahen Bereich nicht unter 0°C fällt. Allerdings ist zu beachten, dass durch das Abpumpen der Fluide im Reservoir gleichzeitig das erwärmte Fluid gefördert wird und sich dadurch wiederum die Temperatur im Reservoir erniedrigt. Der Abtransport der warmen Fluide ist dabei jedoch positiv zu bewerten, da dadurch eine sekundäre Hydratbildung in der Förderbohrung verhindert werden könnte.

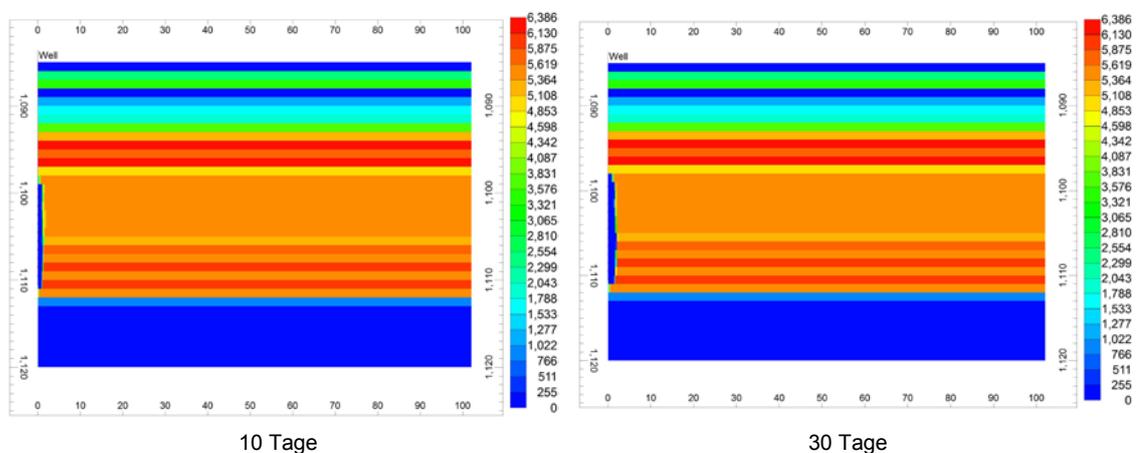


Abbildung 1: Modellierter Hydratsättigung der Onshore Lagerstätte Mallik 2L-38 während eines Druckabbauversuchs nach 10 und 30 Tagen Produktion.

Als zweite Lagerstätte wurde die Offshore Lagerstätte im Ulleung Becken simuliert, deren Sediment- und Umweltparameter sich wesentlich von denen der Permafrost-Lagerstätte in Mallik unterscheiden. Im Ulleung Becken sind die Gashydrate bei einem Druck von 220 bar und Temperaturen von 22°C stratiform in den sandigen Horizonten von fein geschichteten turbiditischen Ablagerung ausgebildet [Riedel, et al. 2012]. Der Lagerstättentyp entspricht nach Moridis et al. einer Typ 4 Lagerstätte, welcher durch angrenzende undurchlässige Gesteinsformationen definiert ist. Als Produktionstechnik wurde für die Simulation eine Druckabsenkung gewählt.

Das geologische Modell wurde unter der Software CMG Stars aufgesetzt (Abbildung 2). Es zeigte sich, dass die Lagerstätte aufgrund ihrer geringmächtigen Hydratschichten und dem großflächigen Eintrag der gespeicherten Wärme aus den zwischengeschalteten Tonsichten (positive Rückkopplung) nur über einen relativ kurzen Zeitraum (siehe Bericht der Projektpartner: Fraunhofer Umsicht) produktiv ist.

Die große Oberfläche der feinschichtigen Tonlagen verstärkt den Eintrag gespeicherter Wärme aus nicht-hydratführenden Schichten und fördert damit einen schnellen Gashydratabbau. Der Kooperationspartner Fraunhofer Umsicht führte dazu genauere Studien durch. Abbildung 2 zeigt die Ergebnisse unserer Simulationen zur Hydratsättigung nach 10 und 100 Tagen.

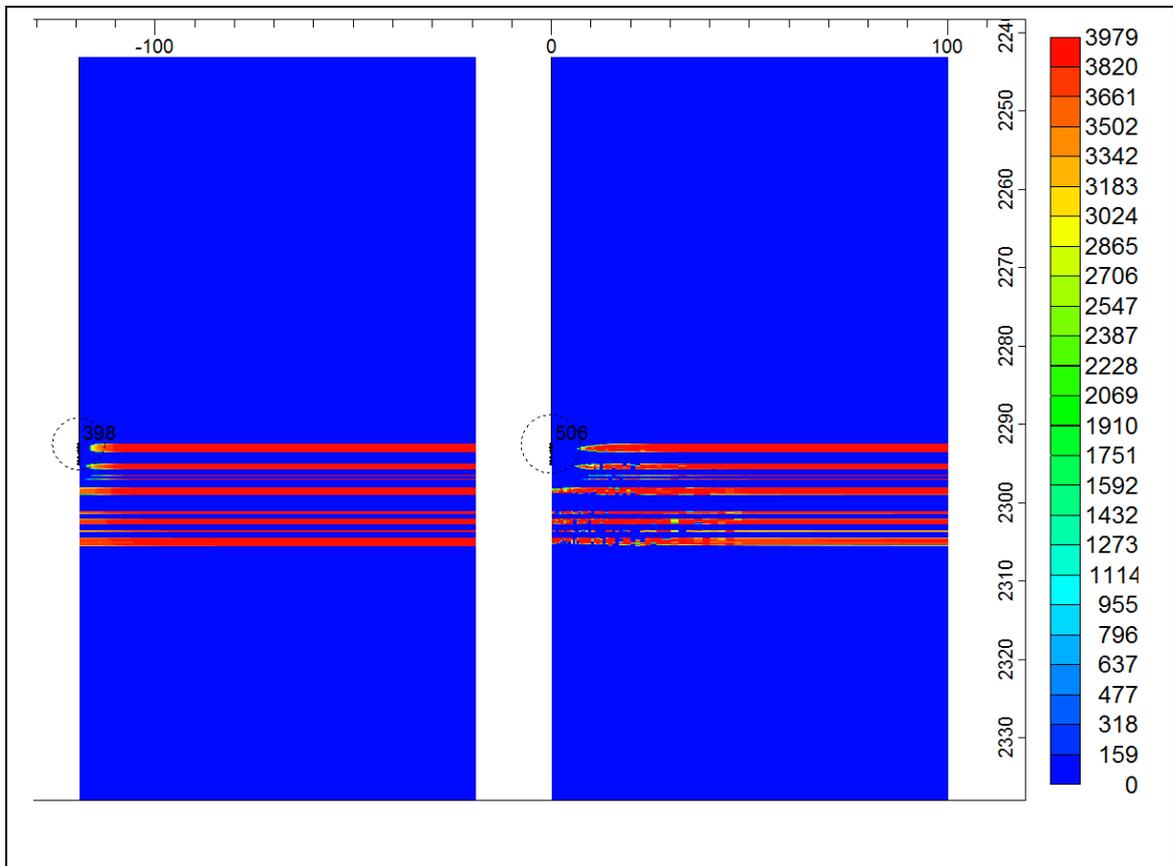
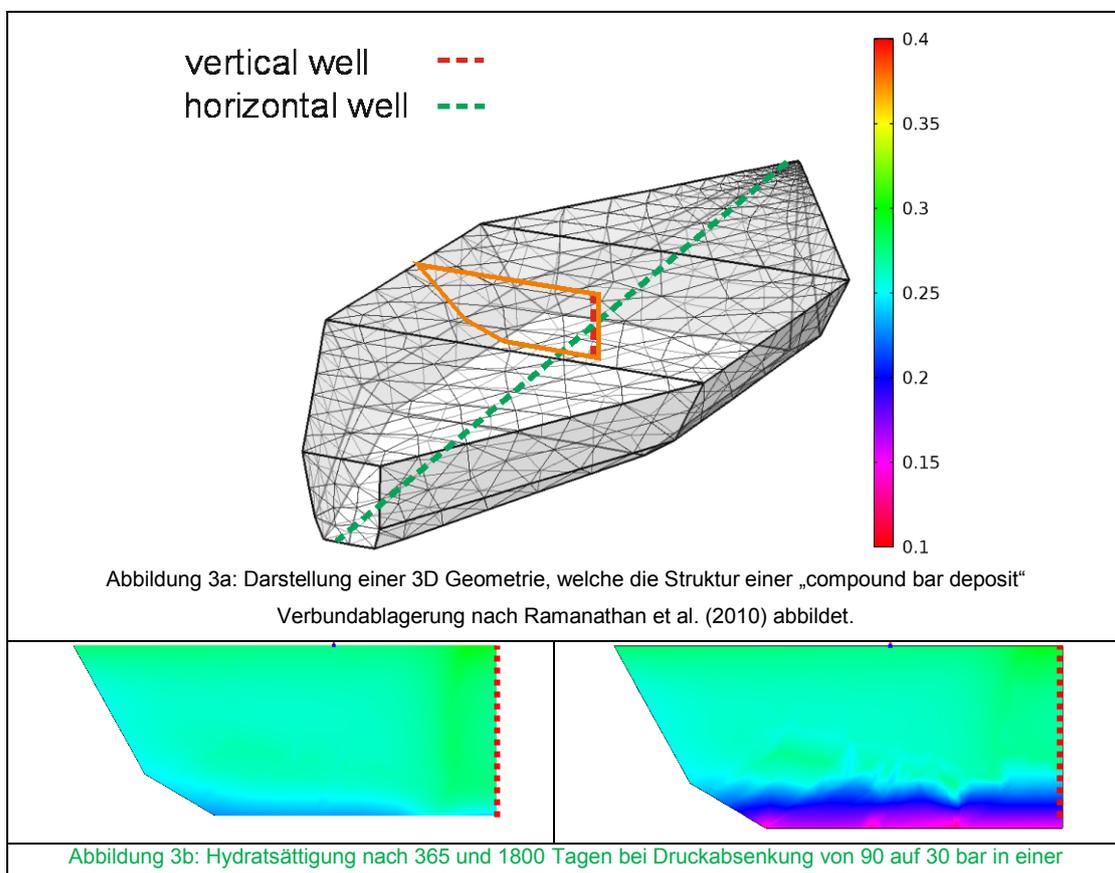


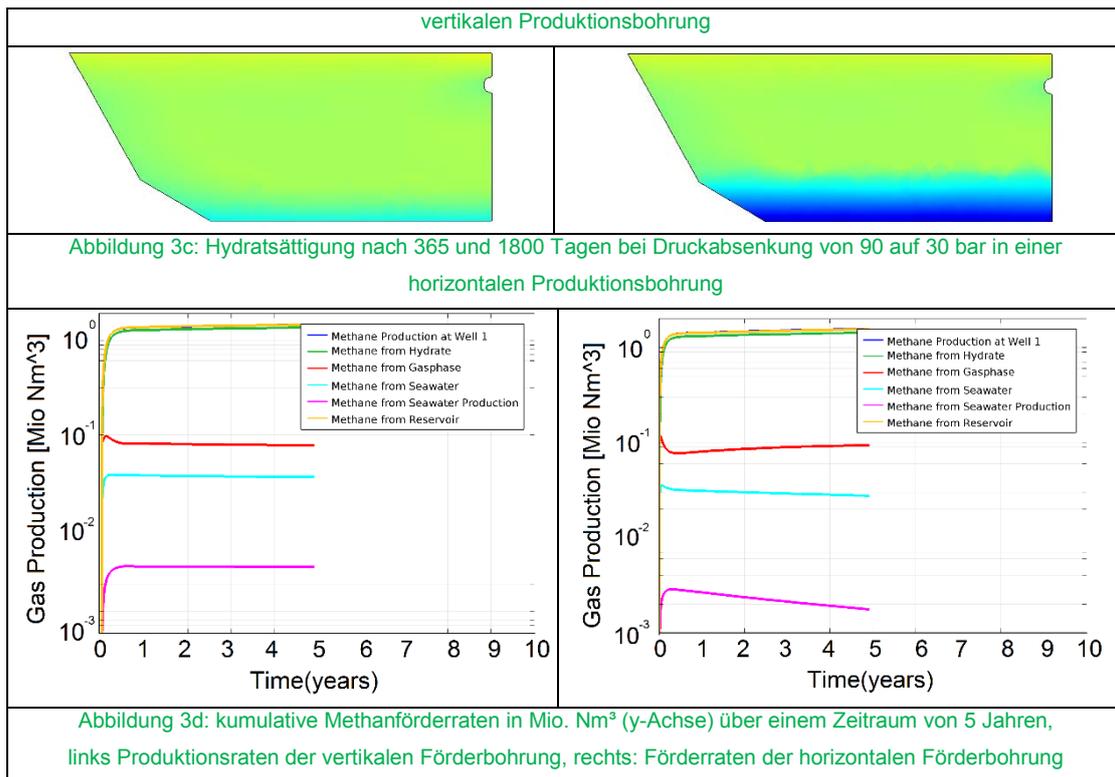
Abbildung 2: Dargestellt ist der modellierte Hydratabbau via Druckabsenkung in den Wechsellagerungen von hydratführenden und angrenzenden Tonschichten im Ulleung Becken. Der Hydratabbau erfolgt durch eine dreistufige Druckabsenkung von 220 auf 100 bar, 50 und 30 bar. Links ist der Hydratabbau nach 10 Tagen zu erkennen und rechts nach 100 Tagen. In der Legende wird die Hydratkonzentration von CMG STARS mit einer internen Einheit von gmole/m<sup>3</sup> dargestellt. Hier entsprechen 3979 gmole/m<sup>3</sup> einer Hydratsättigung von 50%.

In einigen Modellrechnungen wurden am GFZ die 2D radialsymmetrischen Modelle, welche eine unendliche horizontale Ausdehnung und teils homogene petrophysikalische Eigenschaften voraussetzen und somit eine starke Generalisierung der Reservoir darstellen, ersetzt. Stattdessen wurde ein Modell mit einer vereinfachten 3D Geometrie eines natürlichen Sedimentkörpers aufgesetzt. Vereinfacht heißt hier, dass das betrachtete Reservoir in seiner Ausdehnung begrenzt ist und die petrophysikalischen Eigenschaften, wie Permeabilität, Porosität, Hydratsättigung und Wärmeleitfähigkeiten als isotrop angenommen werden. In der Abbildung 3a ist die Geometrie einer Verbundablagerung nach Ramanathan et al.

[2010] dargestellt. Die Geometrie einer solchen „Verbundablagerung“ (engl. „*compound bar deposits*“) stellt einen Architekturbaustein eines komplexeren fluvialen Ablagerungssystems, dem „*braided channel belt deposit*“, dar. Je nach Sedimentfracht und Sedimentationsgeschwindigkeit liegen die Bausteine in diesem Ablagerungssystem nahe beieinander und überschneiden sich oder liegen weit verstreut vor. Im Falle einer engen Akkumulation dieser Elemente liegt ein größeres Reservoir vor.

In der Abbildung 3a ist diese Geometrie mit einer longitudinalen Ausdehnung von 250 m veranschaulicht. In einem dazugehörigen Förderszenario wurde bei einer Hydratsättigung von 40% der Druck über einem Zeitraum von 5 Jahren von 90 auf 30 bar abgesenkt (Siehe Abbildung 3b, 3c). Für diese Geometrie wurde im Fall 1 eine vertikale Förderbohrung und im Fall 2 eine horizontale Produktionsbohrung angenommen. Im Fall 1 der vertikalen Förderbohrung, ist eine kurze Förderstrecke in der hydratführenden Schicht erschlossen. Im Fall 2 dagegen ist die Förderstrecke im Zielhorizont vergleichsweise größer, weshalb eine Druckabsenkung einen größeren Bereich der Hydratschichten beeinflusst. Dadurch kann über einen kürzeren Zeitraum mehr Methangas gefördert werden.





Am GFZ wurde in Zusammenarbeit mit dem GEOMAR ein CO<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub> Austausch Experiment im LARS durchgeführt und unter der Federführung der Wissenschaftler des GEOMAR Helmholtz-Zentrum für Ozeanforschung Kiel ein vorläufiges Modell zum Experiment erstellt (siehe Abschlussbericht der Projektpartner: Geomar Helmholtz-Zentrum für Ozeanforschung Kiel).

Moridis, G. J., and T. Reagan (2007a): Gas production from oceanic Class 2 hydrate accumulations, paper OTC 18866 presented at the Offshore Technology Conference, Am. Assoc. of Pet. Geol., Houston, Tex., 30 April to 3 May.

Moridis, G. J., and T. Reagan (2007b): Strategies for gas production from oceanic Class 3 hydrate accumulations, paper OTC 18865 presented at the Offshore Technology Conference, Am. Assoc. of Pet. Geol., Houston, Tex., 30 April to 3 May.

Riedel, M., J.-J. Bahk, N. A. Scholz, B.-J. Ryu, D.-G. Yoo, W. Kim, und G. Y. Kim (2012), Mass-transport deposits and gas hydrate occurrences in the Ulleung Basin, East Sea – Part 2: Gas hydrate content and fracture-induced anisotropy, *Marine and Petroleum Geology*, 35(1), 75–90.

Ramanathan, R., A. Guin, R. W. Ritzi Jr., D. F. Dominic, V. L. Freedman, T. D. Scheibe, and I. A. Lunt (2010), Simulating the heterogeneity in braided channel belt deposits: 1. A geometric-based methodology and code, *Water Resour. Res.*, 46, W04515, doi:10.1029/2009WR008111.

### 1.1.2 B1-2 Simulation der Prozesse im Nahbereich der Bohrung

Im zweiten Arbeitspaket wurde der Fokus auf die Prozesse im Nahbereich der Bohrung gelegt. Ein wichtiger Aspekt war hier das Strömungsverhalten der Fluide im Nahbereich der Bohrung bei hydraulischer und thermischer Stimulation. Zu den untersuchten Prozessen gehört der Foamy-Oil-Effekt, welcher die Rückhaltung der geförderten Gase im Porenraum und damit eine verzögerte Gasproduktion beschreibt. Weiterhin wurde die konvektive Wärmeausbreitung im Reservoir bei thermischer Stimulation betrachtet. Diese beiden Prozesse wurden im LARS durch Laborexperimente simuliert und numerisch modelliert. Ein dritter Aspekt in diesem Arbeitspaket war die Übertragung der mittels des tomographischen Systems im LARS gemessenen Hydratverteilung auf numerische Modelle. Bisher wurde die heterogene Hydratverteilung in den Modellen mittels einer geostatistische Verteilung bzw. durch den Import von Bohrlochmessdaten zur Hydratsättigung dargestellt.

Unter CMG Stars haben wir basierend auf den Arbeiten der Parameterstudie von Uddin et al. [2010] und des History-Match von Wright et al. [2011] zu „Foamy-Oil Effekten“ gemeinsam mit Uddin und Wright ein Modell erstellt. In der Studie von Uddin et al. [2010] wird der Einfluss von „Foamy-Oil Effekten“ auf die Gashydratproduktion getestet. Demnach prognostizieren bisherige Modelle eine gegenüber den Felddaten erhöhte Gasproduktionsrate. Zur Validierung möglicher „Foamy-Oil Effekte“ bei der Gashydratproduktion wurde ein History-Match zwischen Modell und Ergebnissen des Feldversuchs in der Mallik Bohrung 2L-38 im Jahr 2008 durchgeführt. Dieses History-Match zeigt, dass mit Hilfe von „Foamy-Oil Effekten“ die Abweichungen gut erklärt werden können [Wright et al., 2011]. Dieses Modell konnte am GFZ mit Hilfe der Simulationssoftware CMG STARS in seinen Grundzügen reproduziert werden. Nach entsprechender Kalibrierung der Parameter wurde eine gute Übereinstimmung simulierter und gemessener Daten für den Mallik-2008 Versuch erreicht. Dieses validierte Modell wurde auf das Druckabbauexperiment im LARS übertragen, das dem Mallik-Abbauversuch nachempfunden wurde.

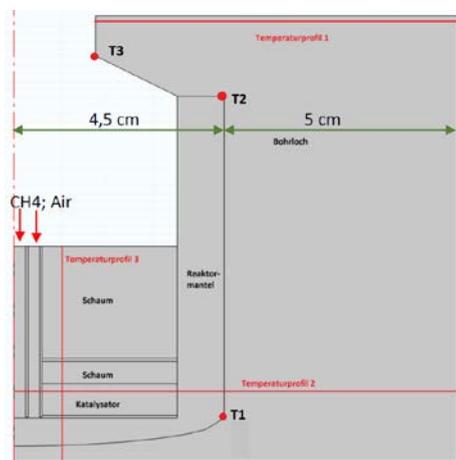
*Uddin, M., Wright, F. and Coombe, D. 2010. Numerical Study of Gas Evolution and Transport Behaviours in Natural Gas Hydrate Reservoirs. J Can Pet Technol 50 (1):70-89.*

*Wright, F., Uddin, M. Dallimore S.R. and Coombe, D. 2011. Mechanisms of gas evolution and transport in a producing gas hydrate reservoir: an unconventional basis for successful history matching of observed production flow data. ICGH 2011, August 2011, Edinburgh*

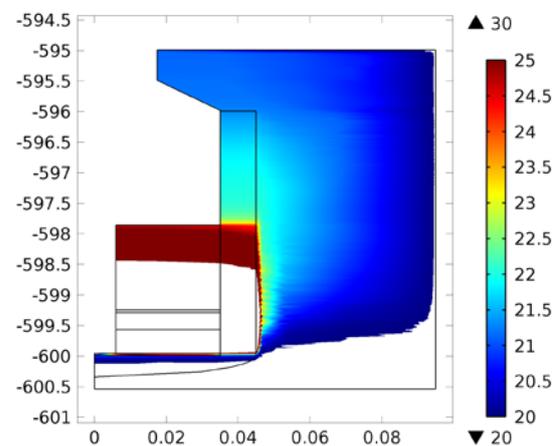
### **1.1.3 B1-3 Vorbereitung und Auswertung der Feldtests an der KTB**

In Vorbereitung auf den Feldtest an der Kontinentalen Tiefbohrung (KTB) wurde ein numerisches Modell in Comsol Multiphysics erstellt. Ziel war es, sowohl den Wärmetransport im katalytischen Reaktor als auch die Wärmeausbreitung in der Wassersäule vorherzusagen respektive nachzustellen. In Abbildung 4 ist schematisch die Geometrie des katalytischen Reaktors in einer 2-D radialsymmetrischen Ansicht dargestellt. Als Bemessungsgrundlage für die vereinfachte Darstellung des Reaktors dienen die Konstruktionsdaten des im Teilprojekt SUGAR BII entwickelten und gebauten Bohrlochreaktors sowie die vorherrschenden Rahmenbedingungen des Bohrloches an der KTB in 600 m Tiefe. Es werden die wesentlichen physikalischen Prozesse, d.h. Wärmeleitfähigkeit, konvektiver Wärmetransport und Strömungsprozesse simuliert.

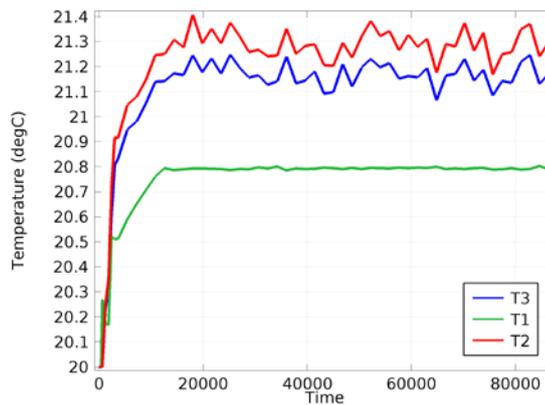
In Abbildung 4 werden die Ergebnisse aus den Vorarbeiten zum Feldtest vorgestellt. Diese basieren auf der Annahme, dass mit einer Heizleistung von 10 kW Wärme in die Umgebung gebracht wird. Dem entgegen wirkt die Umgebungstemperatur an der Bohrlochwand mit konstant 20°C. Über einen Zeitraum von einem Tag nimmt die Temperatur an den P unkten T1, T2 und T3 bei der vorgegebenen Heizleistung um etwa 1,4 °C zu.



(a)



(b)



(c)

Abbildung 4: (a) schematische Geometrie des katalytischen Reaktors in einem Bohrloch mit Positionen der Temperaturmesspunkte T1, T2 und T3; (b) Temperaturentwicklung in der Wassersäule (Ausschnitt zeigt 5,5 m Länge) nach 24 Stunden Heizen bei 10 kW; (c) Temperaturentwicklung an den Messpunkten T1, T2 und T3, Zeit in Sekunden.

Ein Abgleich mit den Felddaten war leider nicht möglich, da in keinem der Tests eine Heizdauer von einem Tag erreicht werden konnte (siehe Kapitel II 1.2.7). Es ist aber zu erwarten, dass das Modell noch grundsätzlich überarbeitet werden muss, da Laborexperimente einen anderen Trend zeigen: hier wurde der Reaktor im Labormaßstab in einem wassergefüllten Reservoir getestet. Während der katalytischen Umsetzung des Methans in dem Reaktor wurde das Wasser in der Umgebung innerhalb weniger Minuten so heiß, dass es mehrfach ausgetauscht werden musste, damit die Temperatur am Katalysator konstant bei Temperaturen um 500°C gehalten werden konnte. Dies erfolgt nur dann, wenn genügend Reaktionswärme an die Umgebung abgeführt werden kann. Basierend auf diesen experimentellen Beobachtungen ist davon auszugehen, dass auch an der KTB die Wassertemperatur in der Umgebung des Reaktors stärker ansteigt, als das Modell es bisher vorgibt.

#### 1.1.4 B1-4 Bestimmung von Basisdaten für Wirtschaftlichkeitsberechnungen

In einer Parameterstudie wurde untersucht, welche Parameter den stärksten Einfluss auf die Ergiebigkeit und damit Wirtschaftlichkeit einer Lagerstätte haben. Als wichtigster Parameter wird hierbei die Permeabilität genannt [Giraldo et al., 2014].

Im Zuge der Doktorarbeit von Sven Abendroth (bis Juli 2015) ist die Erstellung eines konzeptionellen Exploitationsmodells zu Gashydratlagerstätten geplant. Diese Arbeiten sind noch nicht abgeschlossen.

### **1.1.5 B1-5 Numerische Simulation der Experimente in LARS und Validierung der Simulationsparameter**

Bei der Simulation der Experimente mit thermischer Stimulation zeigte sich in der ersten Projektphase, dass die Modellrechnungen mit den gemessenen Werten zwar relativ gut übereinstimmen, im Detail und insbesondere in der unmittelbaren Umgebung des Reaktors aber verbesserungswürdig waren. Die Modelle konnten nicht erklären, wie es nach Umschalten des Brenngases von Wasserstoff auf Methan und einer daraus resultierenden Temperaturerhöhung im Katalysatorbett zu einem kurzzeitigen Temperaturabfall in der direkten Umgebung des Reaktors kommt. Weiterhin war der Wärmetransport im Modell insgesamt zu gering, so dass weit vom Reaktor entfernte Gebiete kaum eine Temperaturerhöhung sahen, während im Versuch die Temperaturen dort schneller als simuliert anstiegen.

Parameterstudien belegen, dass die Permeabilität des Sediments den größten Einfluss auf die Wärmeausbreitung hat. Die in der Folge durchgeführten experimentellen Permeabilitätsmessungen ergaben eine deutlich höhere Durchlässigkeit als ursprünglich angenommen. Diese neuen Daten führten in den Modellen zu einer Verbesserung der Übereinstimmung mit den experimentellen Beobachtungen

Mit Unterstützung von CMG, dem Hersteller der verwendeten Software CMG Stars, konnte zudem die Modellierung der Wärmequelle verbessert werden, so dass die Eigenschaften des Versuchsaufbaus mit seinen steilen Temperaturgradienten auf vergleichsweise kleinem Raum besser wiedergegeben werden können.

Die in den Experimenten mit thermischer Stimulation vermutete Konvektion konnte nun auch in den Modellen nachgewiesen werden. Wie erwartet ist die Konvektion in der ersten Phase mit  $H_2$  als Brenngas noch gering und nimmt nach dem Umstellen auf Verbrennung von  $CH_4$  und dem steilen Anstieg der Temperatur im Reaktor stark zu (Abbildung 5).

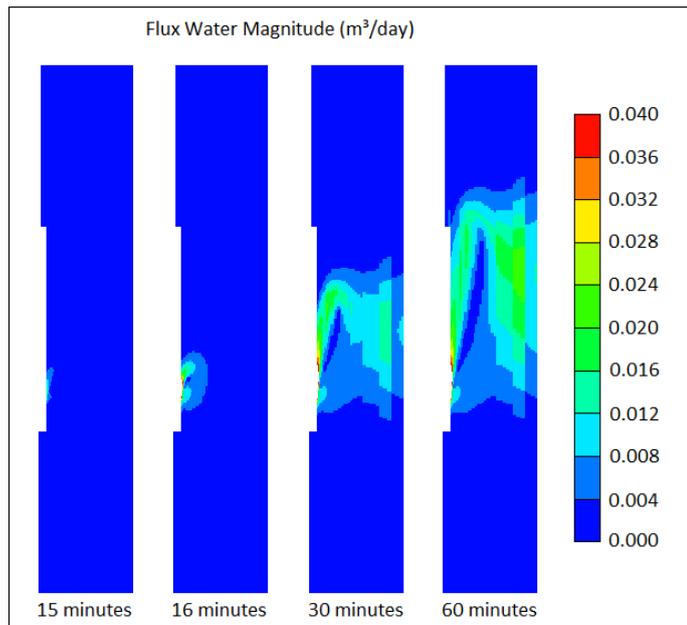


Abbildung 5: Konvektion bei thermischer Stimulation. In den ersten 15 Minuten zeigt sich kaum Konvektion. Nach Umstellung des Brenngases nimmt die Konvektion sofort zu und weitet sich aus. Heißes Wasser steigt direkt am Reaktor auf, sinkt am Rand von LARS wieder ab und fließt zurück zum Reaktor. Gezeigt ist die Hälfte eines Querschnitts durch LARS, der Reaktor befindet sich jeweils am linken Rand.

Der Temperaturabfall in der unmittelbaren Umgebung des Reaktors ist in den Modellen schwieriger nachzuweisen. Der Bereich in dem dies stattfindet ist sehr klein, auch verglichen mit der Auflösung des Modells und der genauen Positionsbestimmung des Temperatursensors. Die Modelle zeigen beim Umschalten des Brenngases eine deutliche Veränderung der Konvektion, bei der es lokal in der Umgebung des Reaktors zu einem Temperaturabfall kommt, der dem beobachteten Effekt entspricht (Abbildung 6).

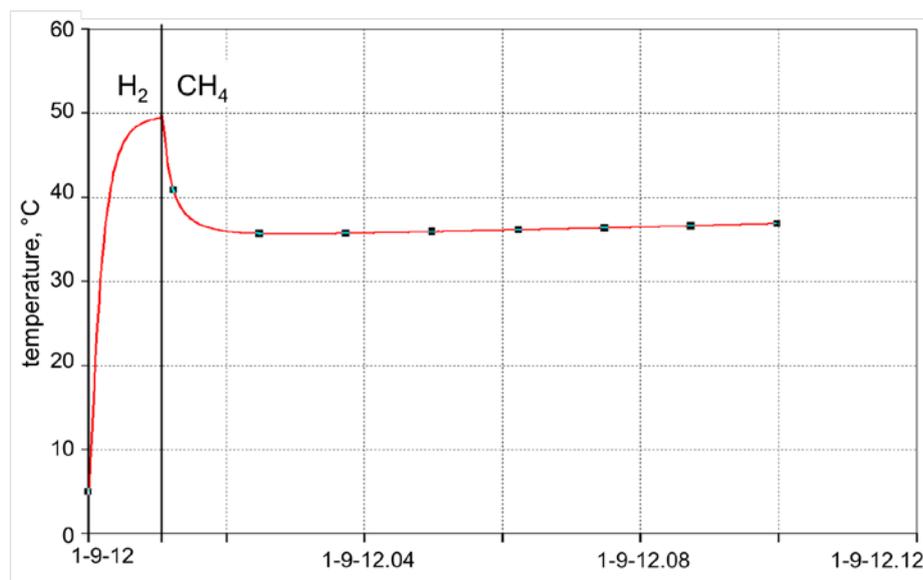


Abbildung 6: Temperaturabfall im Sedimentpaket in der Nähe des Reaktors. Nach der Umstellung des Brenngases auf  $\text{CH}_4$  fällt die Temperatur in der Nähe des Reaktors aufgrund von zunehmender Konvektion ab.

Die Simulation gibt insgesamt auch die beobachtete Temperaturverteilung gut wieder. Abbildungen 7 und 8 zeigen die Temperaturentwicklung in zwei Experimenten mit thermischer Stimulation und die dazugehörige Simulation.

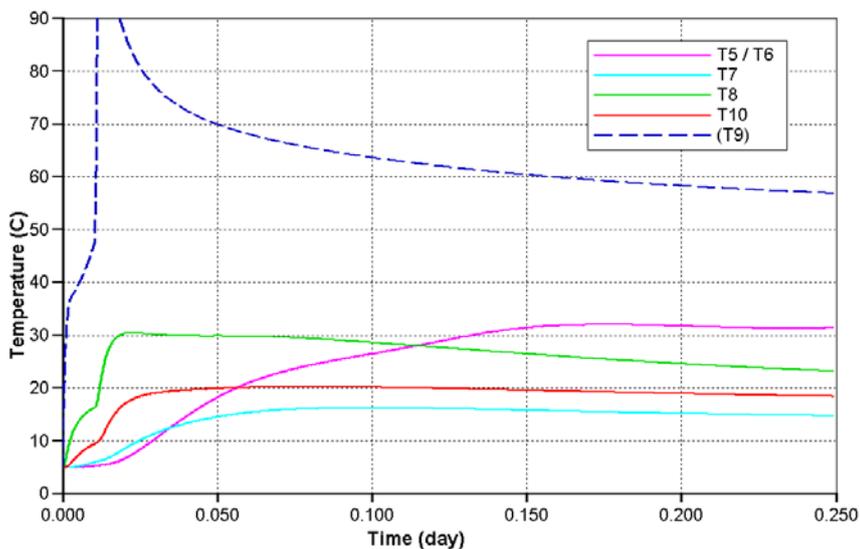
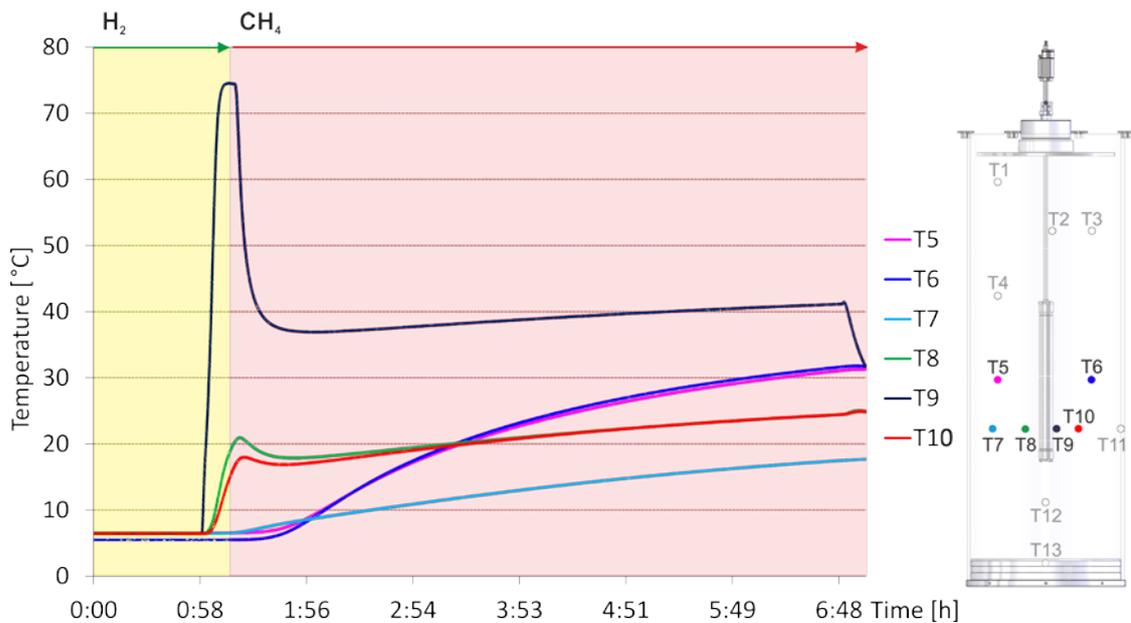


Abbildung 7: Temperaturverteilung in Experiment ohne Hydrat mit externer Kühlung von  $4^{\circ}\text{C}$  (oben) und Simulation (unten)

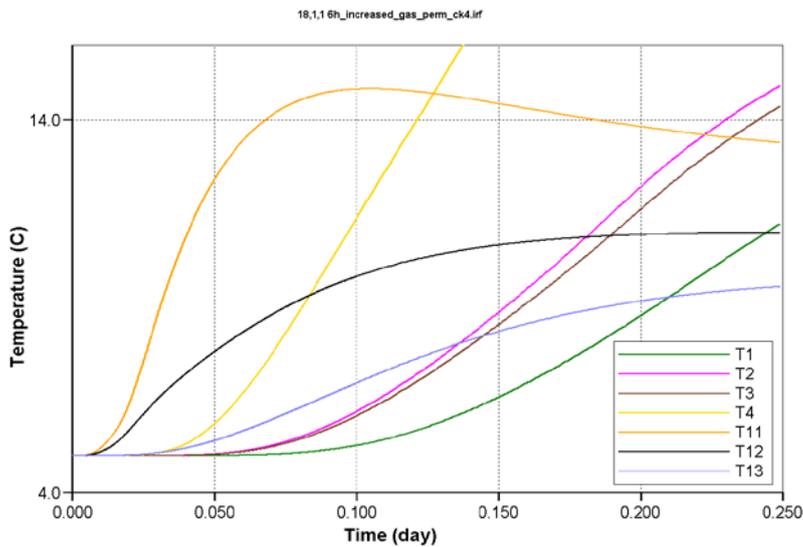
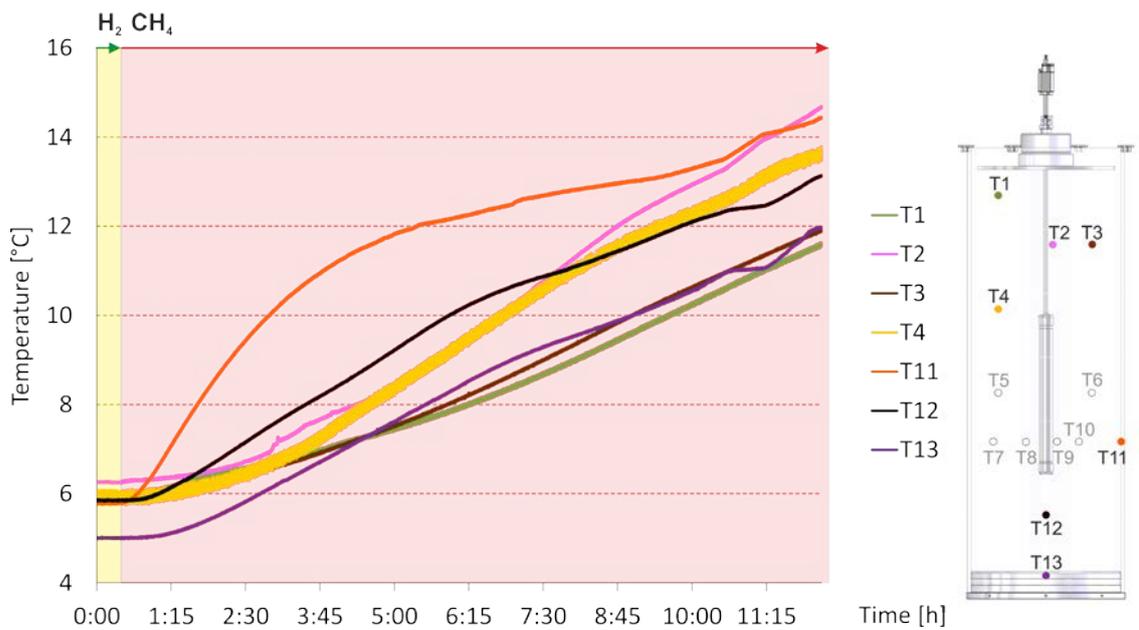


Abbildung 8: Temperaturverteilung im thermisch stimulierten Experiment mit 80% Hydratsättigung ohne externe Kühlung (oben) und Simulation (unten)

Bei den Abbauexperimenten mittels Druckerniedrigung zeigten die Temperaturmessungen, dass das Methanhydrat sehr schnell auf Druckänderungen reagiert. Eine Druckerniedrigung bis unterhalb der Stabilitätsgrenze geht mit einem starken Temperaturabfall einher. Dieser wird durch den endothermen Zerfall von Gashydraten erzeugt bis die neuen Stabilitätsbedingungen erreicht sind. Für die Modellierung wurde der im Experiment gemessene Druckverlauf nach Bereinigung und Vereinfachung der Daten importiert und verwendet. Die Ergebnisse geben die reale Temperaturentwicklung gut wieder. Es kann sogar die langsamere Änderung der tiefer

gelegenen Temperatursensoren modelliert werden. Bei hoher Hydratsättigung kommt das Drucksignal dort später an (Abbildungen 9 und 10). Die Simulation des gesamten Experiments war nicht möglich, da bei späteren Druckstufen die Temperatur unter den Gefrierpunkt fiel und damit Eis als zusätzliche Phase entstand.

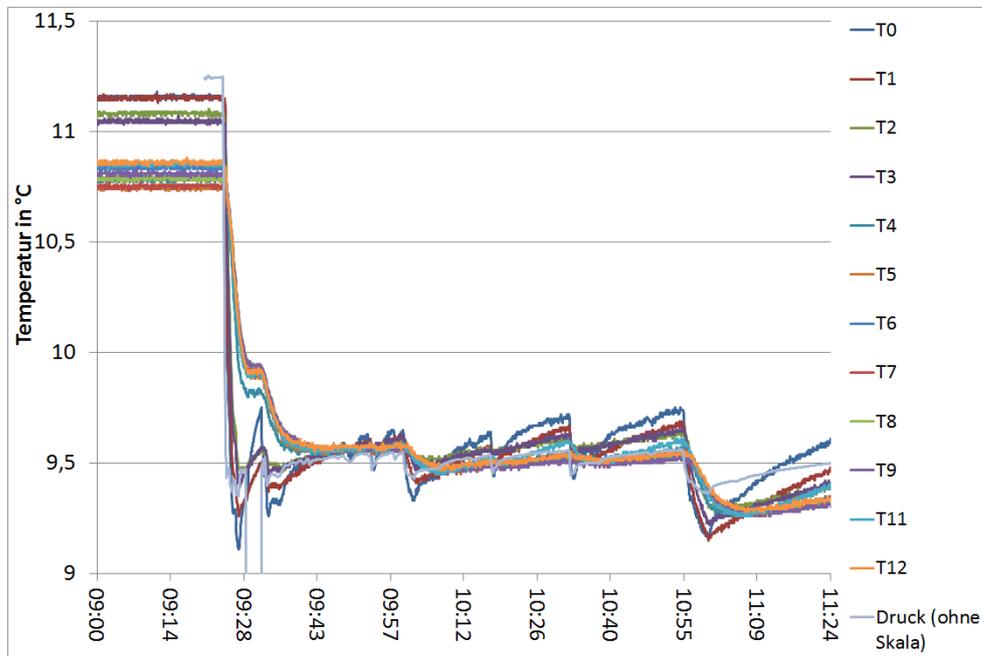


Abbildung 9: Korrigierte Temperaturverteilungen und Druck über die Versuchsdauer

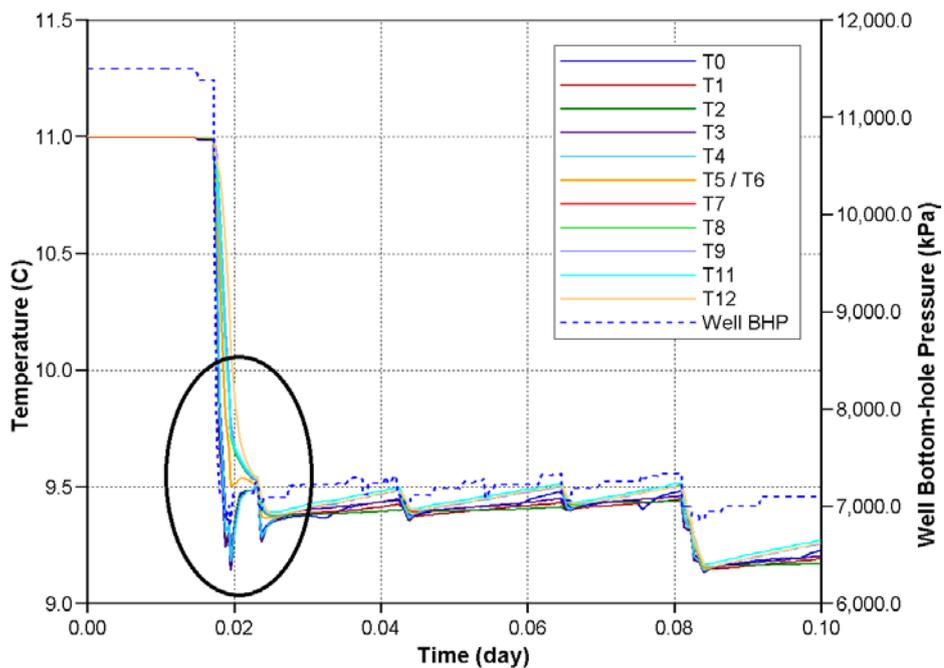


Abbildung 10: Modellierte Temperaturen mit sichtbar verzögerter Reaktion der unteren Sensoren bei der ersten Druckstufe bei ca. 0.020 Tagen (gestrichelt: anliegender Umgebungsdruck)

Die Raten für Gas- und Wasserförderung stimmen bei konventionellen Modellen bisher nicht mit den experimentellen Ergebnissen überein. Während in den Modellen die Gasförderung sehr früh einsetzt, wird in den Experimenten zu Beginn hauptsächlich Wasser gefördert, während eine nennenswerte Gasförderung erst später einsetzt. Eine mögliche Erklärung ist der „Foamy-Oil“-Ansatz. Auch in dem LARS Experiment, in dem der Mallik Abbauversuch simuliert wurde, kam es zu einer hohen initialen Wasserförderung bei niedrigerer Gasförderung. Durch die Integration der „Foamy-Oil Effekte“ in das numerische Modell konnte dieses Phänomen nun ebenfalls nachgebildet werden.

Für eine realistischere Hydratverteilung wurden im Verlauf des Projekts die aus der Tomographie errechneten Werte (siehe 1.2.4) in ein geeignetes Format konvertiert und in die Simulation übernommen, so dass mit einer realistischen heterogenen Hydratverteilung gerechnet werden konnte. Abbildung 11 zeigt die in das Modell implementierten, mittels der ERT gemessenen heterogenen Hydratverteilung.

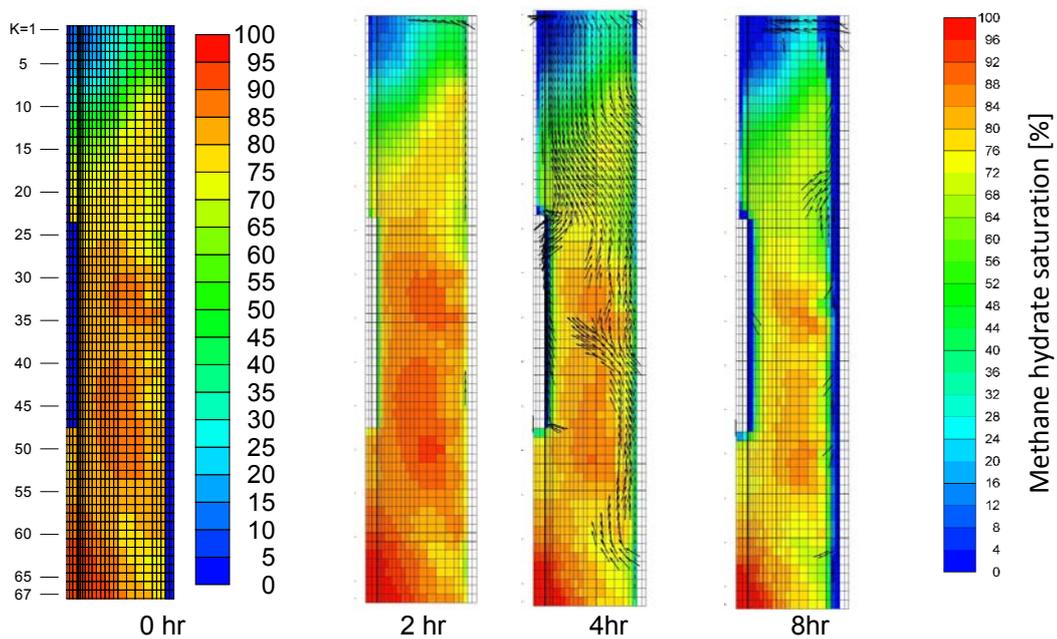


Abbildung 11: Ergebnisse aus der numerischen Simulation zur Hydratverteilung nach 0, 2, 4 und 8 Stunden bei der Simulation des Mallik Druckabbauteests (115, 70, 50, 40 bar) Die Vektoren zeigen die Strömungsrichtung des Gases an.

In Abbildung 12 sind die Ergebnisse der numerischen Simulation grafisch dargestellt. Auffällig ist die bereits erwähnte anfänglich hohe Wasserförderung und dagegen relativ geringe Gasförderung. Wird der Foamy-Oil-Effekt nicht berücksichtigt, d.h. die Menge des zurückgehaltenen Gases entspricht 0%, weichen die gemessenen und

modellierten Werte stark voneinander ab. Werden 40 % des Gases durch den Foamy-Oil-Effekt vorübergehend zurückgehalten, nähert sich die Kurve den gemessenen Werten an.

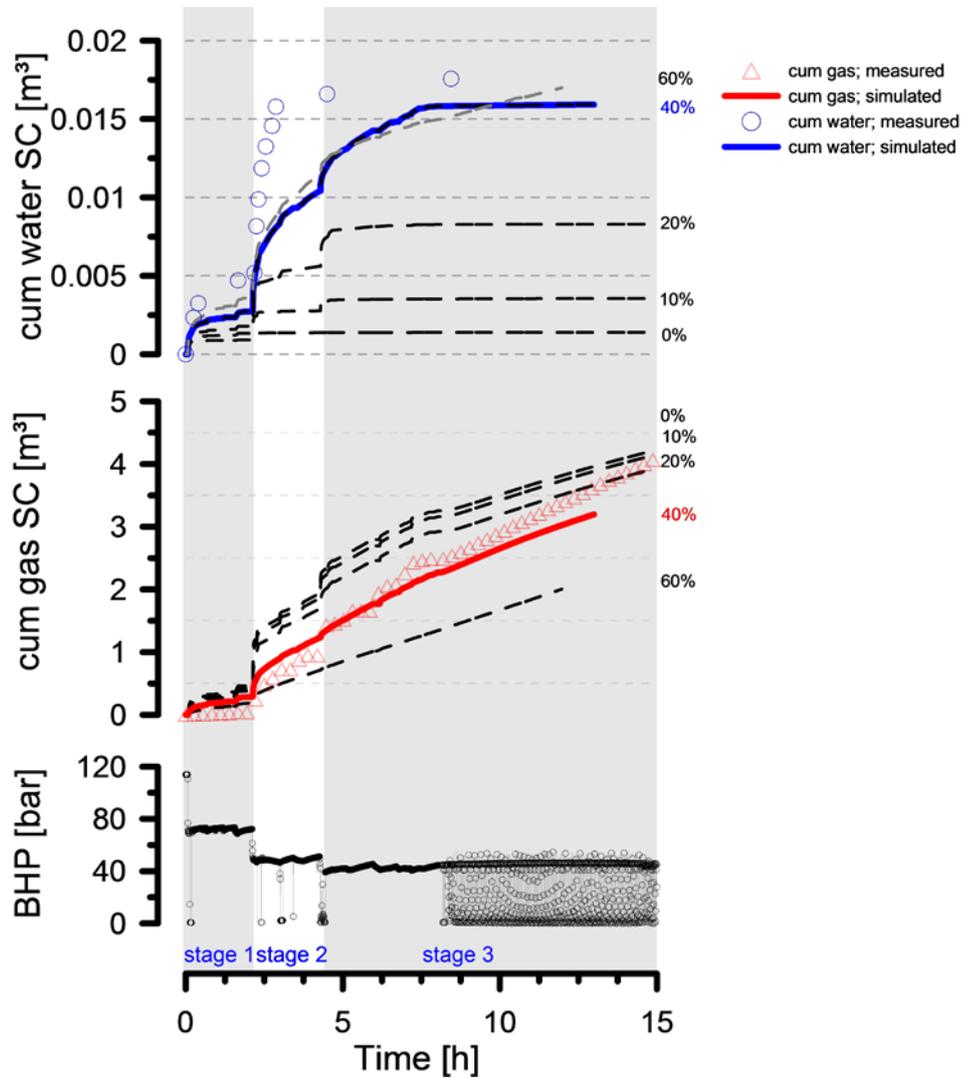


Abbildung 12: Gemessene und simulierte Daten für Druck, gewonnene kumulative Gas- und Wassermenge

## 1.2 SUGAR B2

### 1.2.1 Prüfung und Auswahl von möglichen Katalysatoren für die katalytische in-situ Oxidation von Methan

In der ersten SUGAR-Phase wurden verschiedene Metalle auf ihre katalytische Aktivität für die totale Oxidation von Methan getestet. Die Katalysatoren wurden zu diesem Zweck in kleinen Mengen am GFZ hergestellt. Da für einen Reaktor im

Feldmaßstab große Mengen eines Katalysators benötigt werden, wurde in der zweiten SUGAR Phase auf Katalysatoren zurückgegriffen, die im Handel zu bezahlbaren Preisen gekauft werden konnten. Die totale Oxidation von Methan gehört allerdings nicht zu den Anwendungsbereichen, für die es einen großen Markt gibt; dementsprechend gibt es fast keine Katalysatoren, die ausschließlich für diese Anwendung entwickelt wurden. Hier waren die gewonnenen Kenntnisse aus der ersten SUGAR-Phase über die jeweiligen Vorteile verschiedener katalytischer Materialien für die Oxidation von Methan entscheidend: Palladium, Platin und Iridium haben sich für diese Anwendung als besonders geeignete katalytisch aktive Materialien erwiesen. Aus Kostengründen wurden Katalysatoren mit Palladium oder Palladium-Platin Beschichtungen gewählt, die etwas preiswerter sind als z.B. Iridium-haltige Katalysatoren.

Insgesamt wurden 4 verschiedene Katalysatoren getestet. Für einen erfolgreichen Einsatz muss der Katalysator bei Raumtemperatur mit Wasserstoff zünden und bei möglichst niedrigen Volumenanteilen von Wasserstoff ( $\leq 4\%$ ) das Katalysatorbett so stark aufheizen, dass der Katalysator erfolgreich auf Methan als Brennstoff umgestellt werden kann. Es ist wünschenswert, dass diese Umstellung bereits bei relativ niedrigen Temperaturen ( $\leq 200^\circ\text{C}$ ) erfolgen kann. Während der Versuche im Testreaktor erlauben Temperatur- und gaschromatographische Aufzeichnungen die Überwachung der ablaufenden Reaktionen im Katalysatorbett.

Ein sogenannter Universalkatalysator (Modell MT 70, Firma UNI-FIT) ließ sich bei Raumtemperatur erfolgreich mit Wasserstoff im nichtexplosiven Gemisch mit Luft ( $\leq 4\% \text{ H}_2$ ) zünden und bei höheren Temperaturen auf Methan umstellen. Als Reaktionen konnten sowohl die partielle Oxidation von Methan (POM), bei der es zur Bildung von Kohlenmonoxid ( $\text{CO}$ ) und Wasserstoff ( $\text{H}_2$ ) kommt, sowie auch die energetisch günstigere totale Oxidation von Methan (TOM), bei der Kohlendioxid ( $\text{CO}_2$ ) und Wasser gebildet werden, nachgewiesen werden. Jedoch war es nicht möglich, bei Temperaturen bis  $600^\circ\text{C}$  optimale Einstellungen für einen dauerhaft konstanten Ablauf der POM oder der TOM zu ermitteln. Dies kann darauf beruhen, dass dieser Katalysator eher für den Dauerbetrieb bei höheren Temperaturen und weniger oxidierenden Atmosphären ausgelegt war.

Weniger erfolgreich waren Tests mit dem Nanostruktur Wasserstoff-Katalysator der Firma ODB-Tec GmbH & Co KG. Hierbei handelt es sich um ein Titanträgergitter, das einen hochporösen keramischen Überzug aufweist auf dem sich wiederum ein

nanoskaliger Edelmetallfilm aus  $\text{TiO}_2$ -Pt befindet. Der Katalysator konnte bei Raumtemperatur nur mit einer explosiven Mischung aus  $\text{H}_2$  und Luft ( $> 4\% \text{H}_2$ ) gezündet werden und entfällt damit für einen Einsatz im Feld. Vielversprechender verhielt sich der Metallkatalysator der Firma Oberland Mangold. Bei diesem Katalysator handelt es sich um einen hochtemperaturbeständigen Chromstahl (Aluchrom YHf) mit einer sogenannten DOC Beschichtung (Dieseloxidationskatalysator), die aus einer Platin:Palladium (1:2) Beschichtung mit einer Beschichtungsmenge von  $0.0053\text{g/cm}^3$  ( $150\text{g/ft}^3$ ) besteht. Der Katalysator sprach hervorragend auf Wasserstoff an, ließ sich allerdings erst bei Temperaturen von  $> 450^\circ\text{C}$  auf  $\text{CH}_4$  umstellen. Jedoch konnte er bei diesen Temperaturen noch nicht genug  $\text{CH}_4$  katalytisch umsetzen, um die Temperatur zu halten. Die Temperaturen für eine autotherme Methanoxidation liegen bei diesem Katalysator offensichtlich höher, was eine verlässliche Umschaltung von  $\text{H}_2$  auf  $\text{CH}_4$  erschwert. Zudem liegen die nötigen Betriebstemperaturen bereits nahe dem Schmelzpunkt des Aluminiumschaums, der für eine bessere Wärmeableitung oberhalb des Katalysatorbettes in den Reaktor eingebaut ist.

Am erfolgreichsten waren Versuche mit dem HeraPur® Katalysator vom Typ K-0264, hergestellt und geliefert durch die Firma Heraeus. Der Katalysator besteht aus hochporösem Korund-Granulat ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) als Trägermaterial, auf das eine Palladium Beschichtung aufgetragen ist. Standardmäßig liegt der Pd Gehalt bei maximal 0.5% (Typ K-0264-05). Dieser Katalysator startet bei Raumtemperatur mit  $\leq 4\% \text{H}_2$  im Luftstrom, d.h. im nichtexplosiven Bereich, erreicht innerhalb weniger Minuten Temperaturen bis  $240^\circ\text{C}$  und lässt sich bereits bei  $200^\circ\text{C}$  mit Methananteilen von ca. 15% in der Luft auf die totale Oxidation von Methan (TOM) umstellen. Er kann bereits bei Betriebstemperaturen von 400 bis  $500^\circ\text{C}$  aber auch höher betrieben werden, je nach  $\text{CH}_4$  Gehalt des Gasgemisches. Die Umsatzraten von  $> 80\%$  bei der TOM waren ausreichend gut, verschlechterten sich jedoch mit der Zeit leicht. Bei der partiellen Oxidation von Methan (POM) waren die Katalysatortemperatur und die Kontinuität der Verbrennung besser zu kontrollieren, jedoch waren die Umsatzraten mit nur 50% recht gering.

Aufgrund der hervorragenden Temperatureigenschaften wurde dieser Katalysator im ersten Test der Bohrlochsonde an der KTB eingesetzt und konnte in der Tiefe erfolgreich erst mit  $\text{H}_2$  gezündet und betrieben und nachfolgend auf  $\text{CH}_4$  umgestellt werden (siehe 1.2.7). Um dem Abfall der Umsatzraten zu vermeiden und ein gleichmäßigeres Verhalten im Dauerbetrieb zu erreichen wurde in Zusammenarbeit mit der Firma Heraeus ein kundenspezifischer Katalysator mit 0.75% Pd angefertigt, der

eine deutlich bessere Temperaturstabilität bei gleichen Umsatzraten für die TOM aufweist (Abbildung 13). Für die POM ist er aufgrund der extrem hohen Temperaturen durch die gleichzeitig ablaufende TOM nicht geeignet. Problematisch bleibt die vergleichbar schnelle Abnahme der Umsatzfähigkeit (durch Oxidation der Pd-Schicht) des Katalysators.

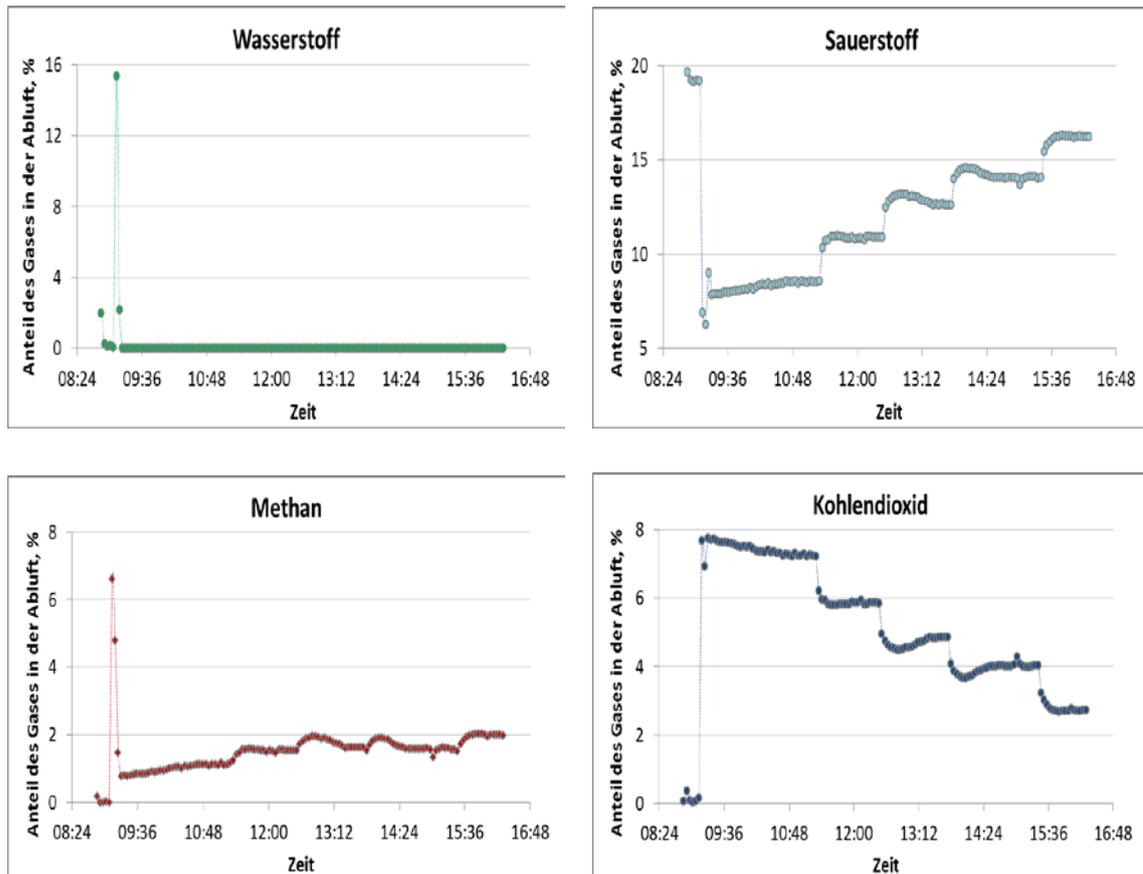


Abbildung 13: Anteile der an der katalytischen Oxidation von Methan zu Kohlendioxid und Wasser beteiligten Bestandteile des Abgases bei dem Test des 0.75% Pd Katalysators der Firma Heraeus. Die Abbildung zeigt die Kontinuität der Methanoxidation über die Zeit bei  $\text{CH}_4$  Beimischungen zur einströmenden Luft von 9, 8, 7, 6 und 5%. Der Katalysator wird zu Beginn mit Wasserstoff gezündet und bei 12% Brenngas umgestellt bis er sich der entsprechenden Betriebstemperatur nähert, die von dem Anteil der  $\text{CH}_4$  Beimischung abhängt. Bei 9% sind dies  $560^\circ\text{C}$  mit einem Restanteil von  $\text{CH}_4$  im Abgas von ca. 1%, d.h. einer Umsatzrate von ca. 89%.

### 1.2.2 Optimierung des Reaktors für die total Oxidation von Methan

Im Rahmen der ersten SUGAR-Projektphase wurden zwei verschiedene Wärmetausch-Gegenstromreaktoren entwickelt, gebaut und getestet. Der zweite Prototyp war äußerst vielversprechend und wurde zu Beginn der zweiten SUGAR-Projektphase in LARS erneut getestet. Die Hydratsättigung betrug in diesem Fall 80%, der Porendruck 8 MPa und der Umschließungsdruck 12 MPa. Als katalytisch aktives

Material wurde zu diesem Zeitpunkt noch ein Iridium-Platin-Gemisch auf einem  $ZrO_2$ -Trägergranulat eingesetzt. Nach Zündung des Katalysators mit  $H_2$  wurde der Brennstoff bei einer Temperatur von etwa  $350^\circ C$  am Katalysatorbett auf  $CH_4$  umgestellt. Abbildung 14 und 15 geben den Temperaturverlauf im Sediment während dieses thermischen Stimulationsversuchs wieder.

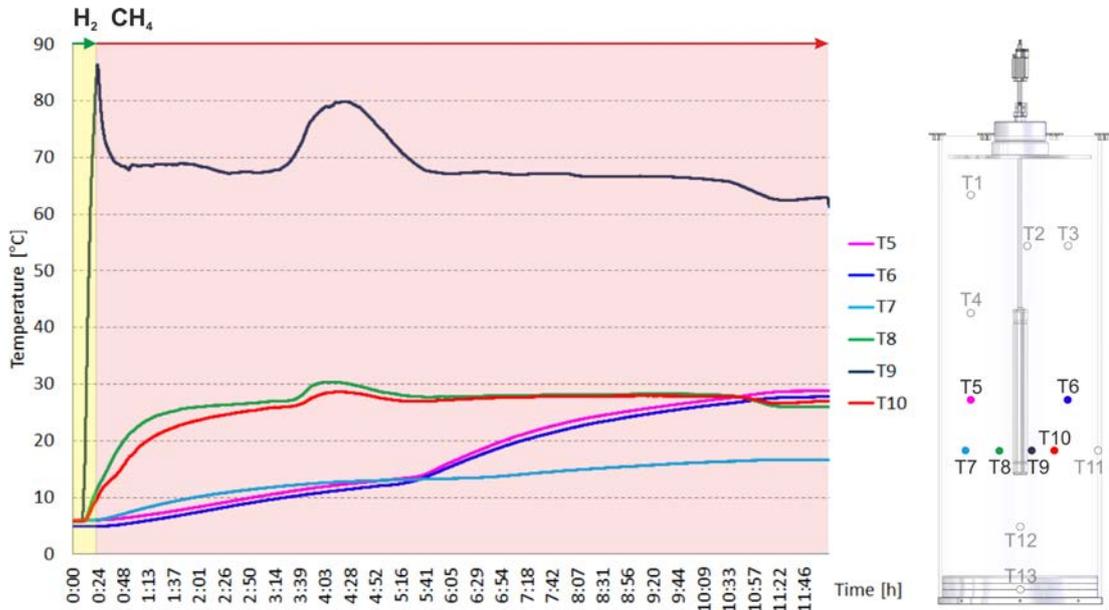


Abbildung 14: Links: Temperaturprofile der Temperatursensoren 5-10 über die Zeit. Bemerkenswert ist der Abfall der Temperatur an Temperatursensor 9 nachdem der Brennstoff von  $H_2$  auf  $CH_4$  umgestellt wurde. Rechts: Positionen der Temperatursensoren 5-10 in LARS.

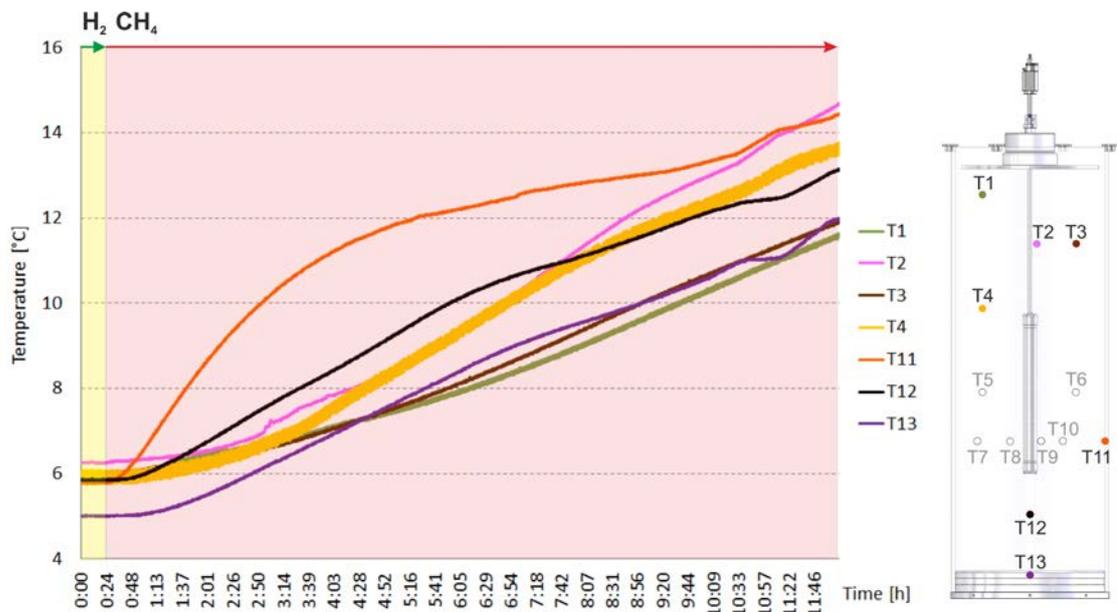


Abbildung 15: Links: Temperaturprofile der Temperatursensoren 1-4 und 11-13 über die Zeit. Rechts: Positionen der Temperatursensoren 1-4 und 11-13 in LARS.

Nachdem der Brennstoff von  $H_2$  auf  $CH_4$  umgestellt wurde, konnte eine rasche Temperaturzunahme im Katalysatorbett auf ca.  $450-500^\circ C$  beobachtet werden. Dennoch detektierte der Temperatursensor 9 einen Abfall der Temperatur in unmittelbarer Nähe des Reaktors. Dies wurde auch schon bei vorherigen Experimenten beobachtet. Möglicherweise wird durch den starken Temperaturanstieg im Reaktor eine Konvektion des Porenfluids in der unmittelbaren Nähe des Reaktors ausgelöst, die ein Nachfließen kühleren Porenfluids zur Folge hat. Abbildung 16 zeigt den möglichen Verlauf der Ströme; im Rahmen von SUGAR B1 konnten in Simulationen die Prozesse nachgestellt werden (siehe auch Kapitel 1.1.5).

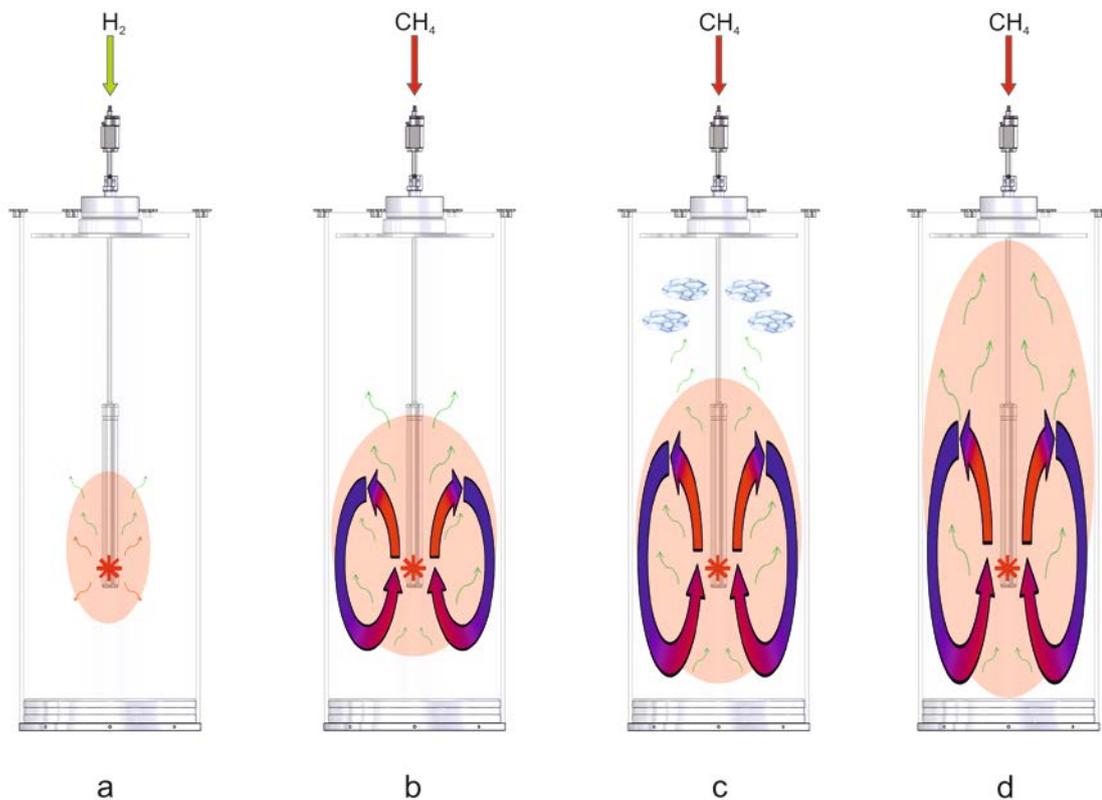


Abbildung 16: a: Während der Zündung des Katalysators mit  $H_2$  wird das Hydrat in der unmittelbaren Umgebung des Reaktors bereits zersetzt. b: Nach Umstellung von  $H_2$  auf  $CH_4$  steigt die Temperatur am Katalysatorbett schnell an. Das Porenfluid, welches sich unmittelbar an der Wärmequelle befindet wird ebenfalls stark erhitzt und löst Konvektionsprozesse aus. Methangas wird freigesetzt. c: Das freigesetzte Methan migriert in kältere Bereiche von LARS, wo es zu sekundärer Hydratbildung kommt. d: Nach etwa 12 Stunden zeigen alle Temperatursensoren in LARS Temperaturen außerhalb des Stabilitätsbereichs von Methanhydrat bei gegebenem Druck an.

Ein wesentliches Ergebnis des Tests war, dass nach etwa 12 Stunden alle Temperatursensoren in LARS Temperaturen außerhalb des Stabilitätsbereichs von Methanhydrat bei gegebenem Druck anzeigten und etwa 15% des geförderten Methans verbraucht wurde, um die notwendige Energie für die Zersetzung der Hydrate

zu erzeugen. Die Katalysator- und Reaktortests sowie auch die parallele Weiterentwicklung des Reaktors zur Bohrlochsonde ließen uns auf eine Optimierung des Reaktors hinsichtlich der partiellen Oxidation verzichten.

### **1.2.3 Konzeptionierung und Bau eines für ein Bohrloch geeigneten Wärmetauscheaktors sowie der Zu- und Ableitungen für Gase bzw. Abgase**

Die Weiterentwicklung des Reaktors zu einer Bohrlochsonde sollte mit Unterstützung der Firmen Astro- und Feinwerktechnik Adlershof GmbH und Logl n Bohrlochmessgeräte GmbH erfolgen. Der Reaktor sollte bis zu einer Tiefe von 2500 m einsatzfähig sein und einen maximalen äußeren Durchmesser von 9 cm haben. Diese Vorgaben lehnten sich an ursprüngliche Pläne, den Reaktor bei einem potentiellen Feldtest an der Küste Koreas einzusetzen, an. In mehreren Treffen mit den beiden Firmen fanden Abstimmungen zu Konstruktion und Bau des Bohrlochreaktors statt. Das Augenmerk galt besonders:

- den Empfehlungen zu Material und Geometrie des Bohrlochreaktors
- der Geometrie und Konzeption des Katalysatorbettes für eine optimale Wärmeableitung
- der Realisierung einer Lösung zur Entfernung des bei der katalytischen totalen Oxidation entstehenden Wasser aus dem Reaktor in die Umgebung
- dem Einbau von Sensoren und einer online-Datenübertragung
- der Konstruktion und dem Bau des Reaktorkopfs als Verbindungsglied zwischen Messkabel und Reaktor
- der Gasversorgung und der Berechnung von Druckverlusten in den Gaszuleitungen

Hinzu kamen in Eigenarbeit die Recherche zur Gasversorgung des Reaktors im Bohrloch, inklusive Zu- und Ableitungen und geeigneten Massenflussreglern. Zwei Massenflussregler, darunter ein spezialangefertigtes Gerät für sehr hohe Durchflussraten, sowie Gasdruckminderer wurden angeschafft. Im Laufe des Projektes stellte sich leider heraus, dass die beantragten Mittel nicht ausreichend für den Kauf geeigneter Gaszu- und Ableitungen für die Feldtests waren und wurden daraufhin bei der Firma SolExperts AG geliehen.

Nach Übergabe der Konstruktionspläne für den Bohrlochreaktor durch die Firma Astro- und Feinwerktechnik Adlershof GmbH im Januar 2013 konnte mit der Fertigung des Außenrohrs und des Sondenkopfs durch die Firma LogIn Bohrlochmessgeräte GmbH begonnen werden. Als Lösung für das Wasserproblem wurde eine Wasserfalle oberhalb des Katalysatorbetts konstruiert, aus der mithilfe einer Pumpe das Wasser in die Umgebung gefördert werden sollte. Die Wasserpumpe wurde bei der Firma Muschong in Auftrag gegeben: hier galt es, eine Pumpe mit sehr geringen Abmessungen zu bauen, die das bei der totalen Oxidation von Methan entstehende Wasser gegen einen Druck von bis zu 25 MPa in die Umgebung pumpen kann. Viele Einzelteile für den Reaktor wurden in der Hochdruckwerkstatt des GFZ gefertigt. Der Zusammenbau erfolgte am GFZ. Der Reaktor hat eine Gesamtlänge von etwa 5200 mm und einen Außendurchmesser von 90 mm. Die Außenhülle ist aus Edelstahl gefertigt und hat eine Wandstärke von 7 mm. Der Reaktor wiegt etwa 100 kg. Sein Gewicht kann durch das Austauschen der Spitze mit unterschiedlich schweren Materialien variiert werden.

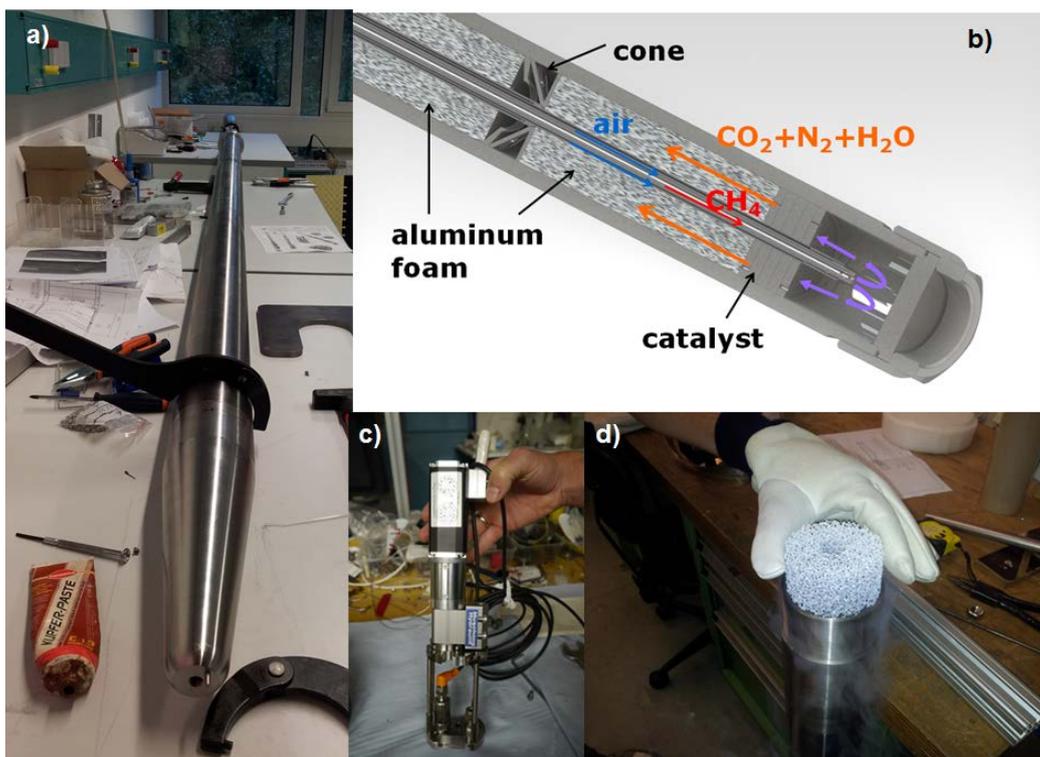
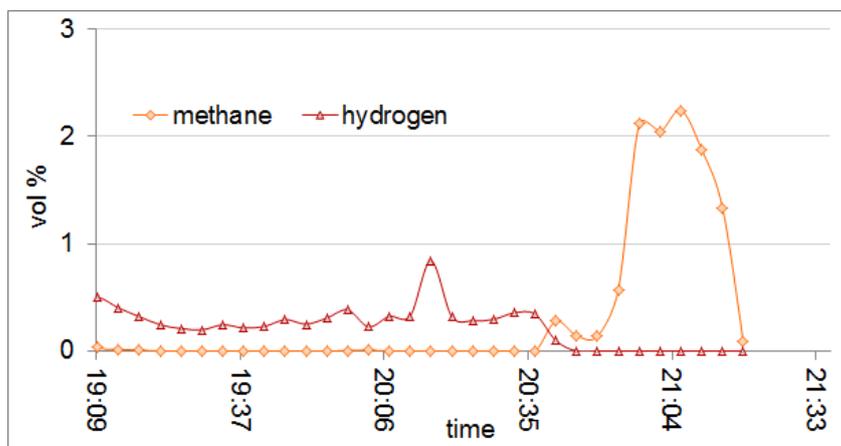


Abbildung 17: a: die fertige Bohrlochsonde, b: schematischer Schnitt durch den Gegenstromreaktor, c: Spezialpumpe zum Abpumpen des bei der katalytischen Reaktion entstehenden Wassers (Muschong), d: offener Aluminiumscham für einen besseren Wärmetransport vom heißen Produktgasstrom in die Umgebung

### 1.2.4 Test des Wärmetauschreaktors und der Gasleitungen an der Kontinentalen Tiefbohrung

Im Rahmen des SUGAR II Projekts konnten zwei Funktionstests des Bohrlochreaktors im Bohrloch der Kontinentalen Tiefbohrung, KTB, in Windischeschenbach durchgeführt werden.

Im einem ersten Funktionstest (14. – 18.10.2013) konnte die Eignung der Geometrie des Bohrloch-Prototypen für die Anwendung in der Tiefe nachgewiesen werden. Die Druckfestigkeit des Reaktors wurde erfolgreich bis zu einer Tiefe von 2000 m (20 MPa) getestet. Erfolgreich war zudem die Zündung des Katalysators mit  $H_2$  auf 630 m Tiefe bei einer Gasleitungslänge von 2000 m. Temperaturmessungen im Reaktorbett und die Analyse der Abgasluft zeigten, dass auch das Umschalten von  $H_2$  auf  $CH_4$  nach zwei Stunden Laufzeit und die anschließend einsetzende  $CH_4$  Oxidation erfolgreich waren (Abbildung 18). Mit Hilfe des über die ursprüngliche Versuchsplanung hinaus eingesetzten DTS-Kabels (distributed temperature sensing) konnte zudem eine beginnende Temperaturerhöhung in dem Wasser gemessen werden, das die Sonde im Bohrloch umgab. Durch den Ausfall des einzigen Temperatursensors am Katalysatorbett musste der Versuch jedoch sehr bald abgebrochen werden, da eine unkontrollierte Temperaturzunahme am Katalysator zu erheblichen Schäden des Reaktors hätte führen können. Probleme für einen einwandfreien Betrieb ergaben sich zudem aus der Lieferung eines fehlerhaft kalibrierten Massenflussreglers und der mangelhaften Reinigung der geliehenen und vielfach auch für Flüssigkeiten eingesetzten Gasleitungen (Solexpert).



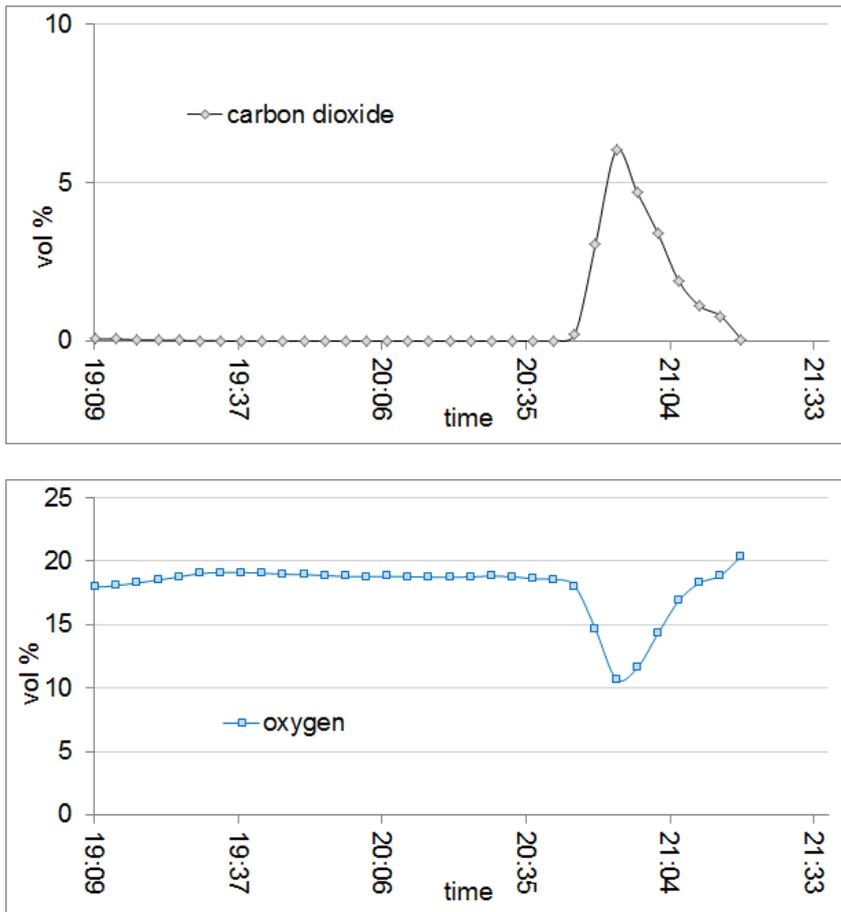


Abbildung 18: Zusammensetzung des Abgasstroms bei dem Einsatz des Bohrlochreaktors an der KTB. Der Veränderung der Anteile an CO<sub>2</sub> (Mitte) und Sauerstoff (unten) zeigt deutlich die erfolgreiche Umschaltung von Wasserstoff aus Methan (oben) als Brenngas.

Dieser erste Funktionstest zeigte, dass einige Umbauten am Reaktor dessen Sicherheit in der Anwendung erhöhen würde. So sollte unbedingt ein weiterer Temperatursensor in das Katalysatorbett eingebaut werden, damit der Reaktor bei Ausfall eines Sensors weiter betrieben werden kann. Auch sollte ein zusätzliches Ventil im Gefahrenfall das weitere Einströmen von Luft sofort unterbinden. Damit die Bohrlochsonde um diese zusätzlichen Funktionen erweitert werden konnte, waren die Anpassung und der Bau einer sogenannten Telemetrie-Einheit für den Reaktor nötig. Eine Telemetrie-einheit ermöglicht die Übertragung von Daten und Ansteuerung von Geräten im Reaktor, die sonst von der Anzahl der Adern des verwendeten Kabels limitiert werden. Im Anschluss an den ersten Feldtest und nach Umwidmung einiger Sachmittel wurde eine Telemetrie-Einheit für den Reaktor entwickelt und integriert. Diese erlaubte nun eine deutlich höhere Strom- und Datenübertragung und damit neben der Versorgung der Wasserpumpe den gewünschten Einsatz von mehreren Temperatur- und Drucksensoren sowie eines Ventils zum Verschluss der Luftzuleitung. Verzögerungen beim Bau der Telemetrie-Einheit durch die Firma LogIn

Bohrlochmessgeräte GmbH führten zu einer zeitlichen Verzögerung des zweiten Feldtests. Er fand vom 17. – 20. 11. 2014 statt und hatte als Ziel die Effizienz, sowie das stabile und dauerhafte Betreiben des Reaktors zu testen.

Nach erfolgreichem Einbau der Sonde und erfolgreichem Test der neu kalibrierten Massenflussregler, fiel jedoch zuerst der Drucksensor in dem Reaktor aus und ein Widerstand in der Gasleitung deutete auf das Eindringen von Wasser in die Sonde bei einem Außendruck von 60 bar hin. Der Versuch musste an dieser Stelle abgebrochen werden. Nachdem die Bohrlochsonde geöffnet wurde, stellte sich heraus, dass neben dem Katalysator auch einzelne Bauteile wie die Wasserpumpe und der Drucksensor durch den Wassereinbruch beschädigt wurden. Die Sonde wird derzeit noch repariert.

Ein zwischenzeitlich in der Diskussion befindlicher und über die ursprünglichen Ziele hinaus reichender Einsatz der Bohrlochsonde bei einem Feldtest in Korea in Zusammenarbeit mit dem KIGAM (Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources) und dem KNOC (Korea National Oil Corporation) kam auf Grund der Verschiebung des Feldtests durch die Koreaner nicht zustande.

Das Ziel, einen Wärmetauscherreaktor im Bohrlochmaßstab zur Gewinnung von Gas aus gashydratführenden Sedimenten mit Hilfe der in-situ Oxidation von Methan zu realisieren und zu testen wurde erreicht. Der Nachweis für einen dauerhaften und effizienten Betrieb des Bohrlochreaktors steht jedoch noch aus.

#### **1.2.5 Tests zur Separierung von Methan aus dem Porenraum hydratführender Sedimente**

Um das aus Gashydraten thermisch freigesetztes Methan zum Betrieb des Reaktors direkt nutzen zu können, muss dieses vor einer möglichen Einspeisung in den Reaktor zuerst vom Wasser getrennt werden. Hierfür wurde eine Apparatur zum Test verschiedener Membranen unter definierten Bedingungen entwickelt und aufgebaut (Abbildung 19).

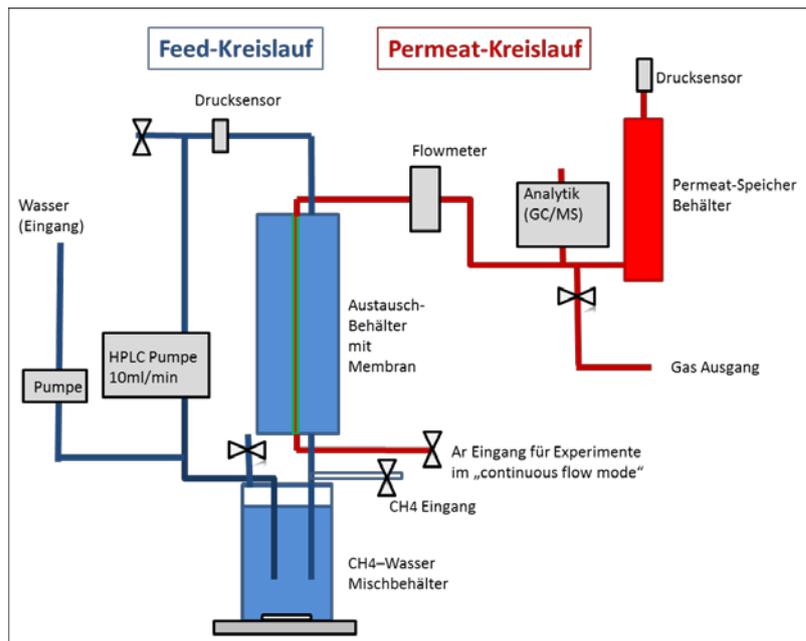


Abbildung 19: Darstellung des Laboraufbaus zum Test verschiedener Membranen. Der Aufbau konnte sowohl für die Permeation einer reinen Gasphase genutzt werden als auch für die Tests zum Permeationsverhalten gelösten Methans. Der Permeationsstrom wurde mit Trägergas (Argon) zur entsprechenden Analytik zur Bestimmung der Methan- und Wassergehalte geleitet. Basierend auf diesen Daten wurden die Teilströme und absolute Volumenströme ermittelt. Die Experimente wurden unter Raumtemperatur und mit Drücken von 0 bis 19 MPa durchgeführt.

Nach Literatur-Recherche und Austausch mit Kollegen des GKSS Geesthacht fokussierten sich die Testreihen auf POMS (Polyoctylmethylsiloxan) und PDMS (Polydimethylsiloxan, Silikon). Diese Materialien versprechen eine hohe Methandurchlässigkeit und weisen gleichzeitig ein hohes Rückhaltevermögen für Wasser auf. Es wurden zum einen flache, dünnwandige Mehrschichtmembranen von der GKSS zur Verfügung gestellt, zum anderen wurden konventionelle Silikonschläuche mit Füllung und Endstücken zu einer funktionsfähigen Membran konfektioniert. Die Tests haben gezeigt, dass sich die dünnwandige Variante zwar durch eine extrem gute  $\text{CH}_4$  Durchlässigkeit auszeichnet, jedoch insbesondere bei hohen Drücken bzw. Druckschwankungen sehr anfällig für Defekte ist. Die Silikonschlauchmembranen hingegen sind weniger durchlässig, was aber durch Oberflächenvergrößerung (erhöhte Schlauchlänge) wettgemacht werden kann. Einige Modifikationen verlangte das Design der Schlauchendstücken und der Schlauchfüllung. Hier wurden verschiedene Optionen getestet, u.a. ein Keramikstützrohr und poröses Aluminium.

Der finale Membranaufbau umfasst Silikonschläuche mit Glaskugelfüllung und angepassten Swagelok-Endstücken sowie eine Schutzummantelung. Fünf Prototypen sind derzeit im LARS eingesetzt um eine Methan-Förderung über Kapillare zu

simulieren und sie hinsichtlich ihrer Langzeitstabilität und Datenreproduzierbarkeit zu testen (Abbildung 20). Eine Publikation welche die Ergebnisse dieser Tests präsentiert ist derzeit in Vorbereitung und wird voraussichtlich im März 2015 eingereicht.

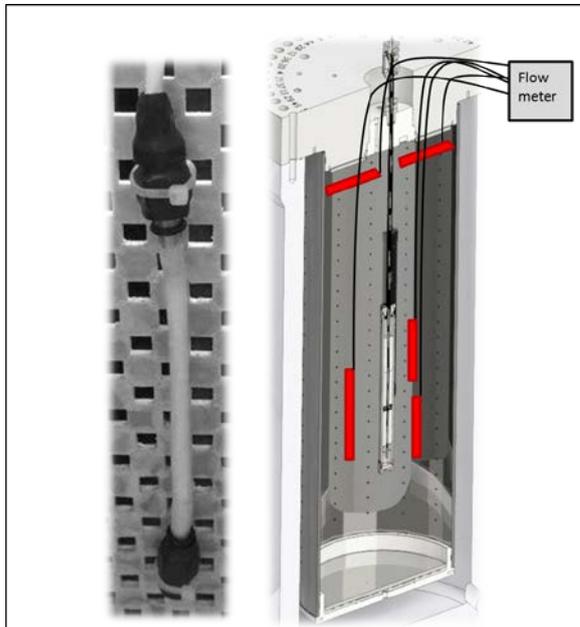


Abbildung 20: Links: Membranschlauch mit elektrischer Isolierung an den Endstücken fixiert für den Einsatz im LARS. Rechts: Membranpositionen im derzeit laufendem Hydrataufbau bzw. Abbau Experiment im LARS zur Bestimmung von lokalen Methangehalten.

Die Konzipierung einer Gassammeleinheit ist abgeschlossen und ein entsprechender schematischer Entwurf liegt vor (Abbildung 21). Die Gassammeleinheit soll im Bohrloch oberhalb des Reaktors positioniert werden. Eine glockenartige Konstruktion dient als Auffangbehälter für freiwerdendes gasförmiges Methan welches im Folgenden durch die Membran diffundieren soll. Für eine hohe Ausbeute muss dabei eine hohe Membranoberfläche gewährleistet sein, deshalb soll die Schlauchmembran spiralartig im Inneren der Glocke gewunden werden. Als Trägergas wird durch das Innere des Membranschlauchs Luft geleitet. Das resultierende Luft-Methangemisch wird anschließend in den Reaktor geleitet. Entsprechende Mess- und Regeltechnik innerhalb des Reaktors sorgen für die Anpassung des Luftstroms an die Methanausbeute, sodass ein optimales Methan-Luft-Gemisch zum Katalysator geführt werden kann.

Durch die Elternzeit bedingt Ausfallzeit von Frau Dr. Beeskow-Strauch konnte die technische Umsetzung der Gassammeleinheit nicht mehr realisiert werden.

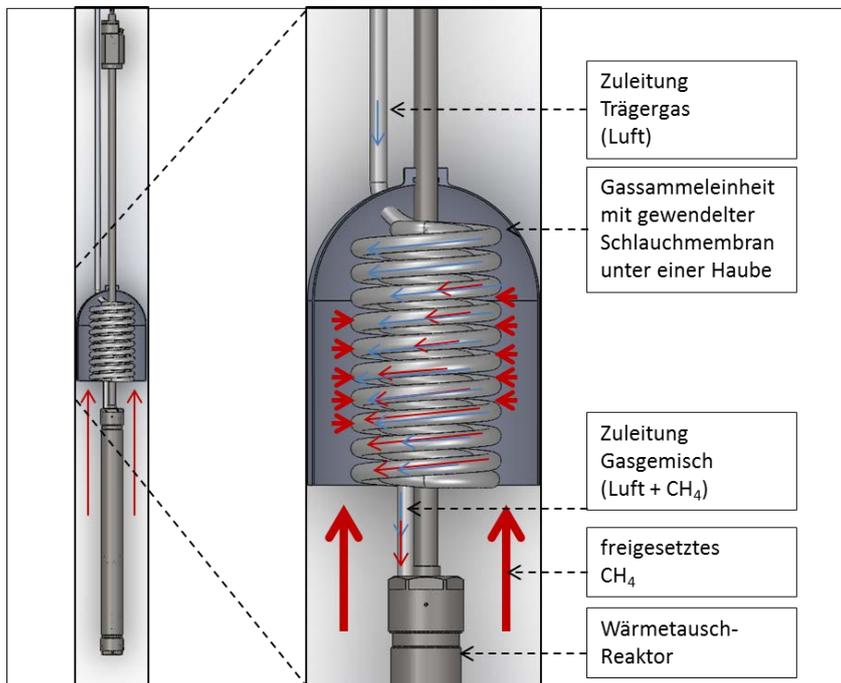


Abbildung 21: Designskizze der Gassammeleinheit für die mögliche Nutzung der Membran zur direkten Brenngas-Einspeisung in den Reaktor.

### 1.2.6 Auf- und Einbau einer elektrischen Widerstands-Tomographie (ERT) in LARS zur Spezifizierung der Gashydratverteilung

Mit Beginn der Förderung wurde umgehend mit der Planung, Konstruktion, Fertigung und Beschaffung der notwendigen Komponenten für die elektrische Widerstandstomographie begonnen. Für den Einbau der Tomographie war es erforderlich, eine Reihe von Modifikationen am experimentellen Aufbau vorzunehmen und gleichzeitig das Gesamtsystem einer gründlichen Wartung für die nächste Nutzungsperiode zu unterziehen. Die wesentlichsten Arbeitsschritte waren:

- Einbringung der erforderlichen Bohrungen für die Durchführung von 436 Signalleitungen (4 Bündeldurchführungen a 109 Signalleitungen) in den oberen Verschlussstopfen (Abbildung 22). Parallel dazu wurden Bündeldurchführungen für die Signalleitungen entworfen, gebaut, getestet und für den Einbau in den oberen Verschlussstopfen mit Signalleitungen bestückt.
- Für die Verbesserung der Homogenität der Fluideinleitung in die Probe wurden Sinterplatten aus Edelstahl am oberen und unteren Probenverschluss angebracht (Abbildung 22).

- Nachdem verschiedene selbstgefertigte Prototypen von selbstdichtenden Elektroden unter Druck getestet wurden, wurden 400 Elektrodenkörper in der hauseigenen Werkstatt aus PEEK gefertigt, mit Edelstahlelektroden versehen, kontaktiert, gedichtet und in den Probenmantel eingebaut (Abbildung 22).
- Für die aus dem Autoklav herausführenden Signalleitungen wurden 4 Interface-Blöcke gebaut, von denen die Signale mit kommerziellen RS232- Kabeln zur Aufzeichnungseinheit GeoTom geleitet werden können.

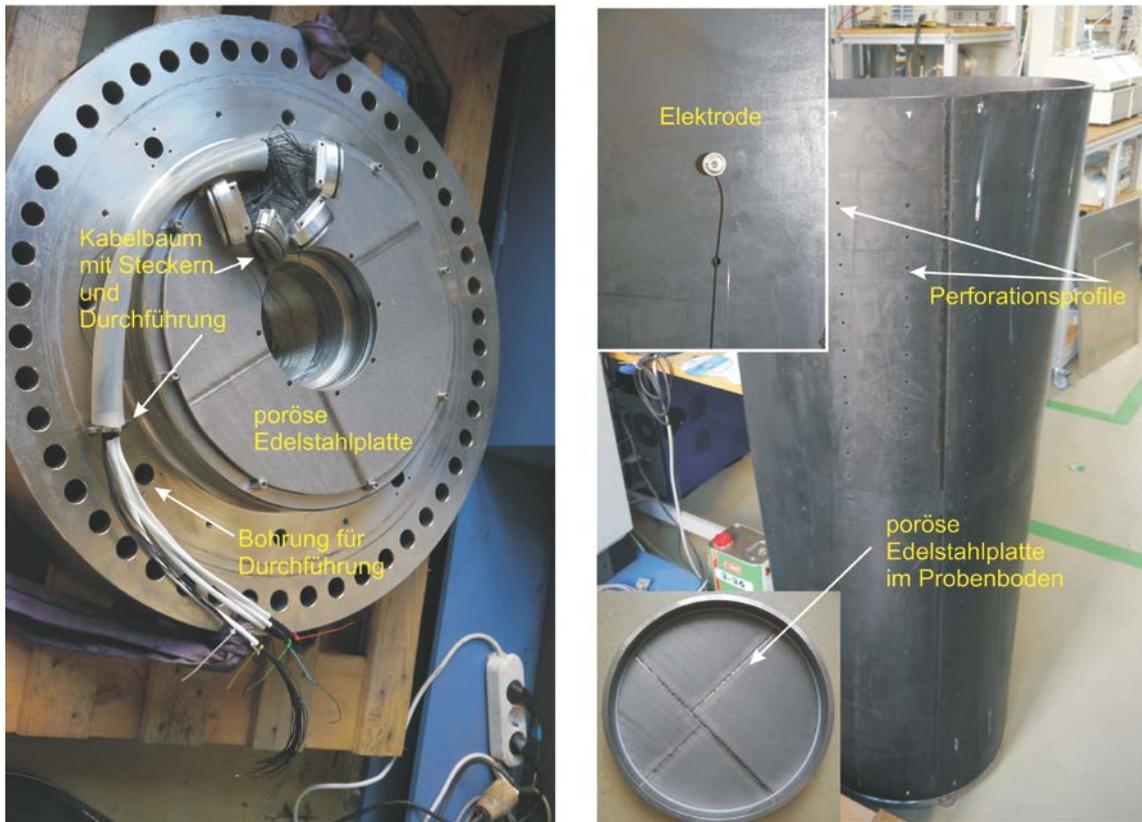


Abbildung 22: Links: Oberer Verschlussstopfen mit Bohrungen für Bündeldurchführungen, Kabelbaum mit druckfester Bündeldurchführung (109 Signalleitungen) und poröser Edelstahlplatte zur gleichmäßigen Fluidverteilung. Die Gewindebohrung im Zentrum dient der Aufnahme des Service-Stopfens mit der Durchführung für den katalytischen Reaktor. Rechts: Neopren-Probenhülle mit Perforationsprofilen zur Aufnahme der Einzelelektroden (linke obere Ecke) und Foto des Proben-Bodens mit eingesetzter poröser Edelstahlplatte zur Fluidverteilung.

- Basierend auf den Ergebnissen zur Dynamik der Methaneinlösung und der Hydratbildung aus der Lösung (Waite und Spangenberg, 2013) wurde der Gas-Wasser-Mischreaktor verändert. Die alte Sprühdüse wurde durch eine spezielle Nebeldüse ersetzt und eine geregelte Rohrbegleitheizung zwischen Zirkulationspumpe und Gas-Wasser-Mischreaktor eingebaut, um eine Hydratbildung an der Nebeldüse zu vermeiden (Abbildung 23). Durch diese

Veränderung konnte eine wesentliche Verkürzung der Hydratbildungsphase erreicht werden

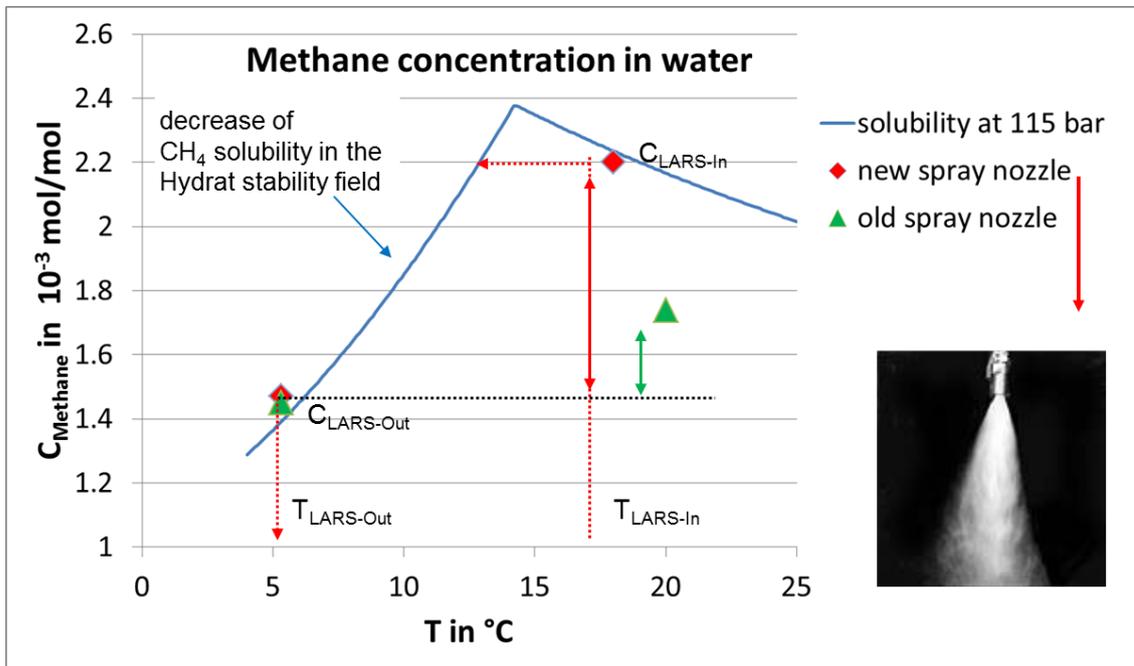


Abbildung 23: Methanlöslichkeit in Wasser als Funktion der Temperatur. Im Stabilitätsbereich des Methanhydrats ist die Löslichkeit geringer als außerhalb dieses Bereichs und nimmt bei konstantem Druck mit abnehmender Temperatur weiter ab. Außerhalb des Stabilitätsbereichs nimmt die Löslichkeit mit zunehmender Temperatur ab. Das grüne Dreieck bei 20°C zeigt die mit der alten Düse im Gas-Wasser-Mischreaktor erreichte Methankonzentration im Wasser, die weit von der Sättigungsgrenze entfernt ist. Der rote Rhombus bei 18°C zeigt die mit der Nebeldüse erreichte Methankonzentration, die dicht an der Methansättigungskurve liegt.  $C_{LARS-Out}$  des jeweiligen Symbols gibt die  $CH_4$  Konzentration am LARS Ausgang an. Der Abstand zur Linie  $C_{LARS-Out}$  des jeweiligen Symbols deutet die Methankonzentration an, die zur Hydratbildung bei einem Wasserdurchlauf zur Verfügung steht.

Aufgrund der aufgetretenen Verzögerungen bei der Beschaffung und Fertigung der für das Tomographie-System notwendigen Komponenten wurde ein „Tischaufbau“ im Maßstab 1:2 aufgebaut, um parallel zu den Arbeiten an LARS bereits Tomographiemessungen durchführen zu können und die Optimierung des Messverfahrens und der Auswertung voranzutreiben.

### 1.2.7 Test der ERT in verschiedenen Gashydratbildungs- und -abbauversuchen in Zusammenarbeit mit verschiedenen Kooperationspartnern.

Insgesamt konnten im Projektzeitraum vier durch die elektrische Widerstandstomographie begleitete Langzeitversuche in LARS realisiert werden. Dabei wurden in chronologischer Reihenfolge 51%, 90%, 50% und erneut 90% des Porenraumes im Sediment mit Hydrat gesättigt. Abbildung 24 zeigt exemplarisch eine

für den Einbau in LARS vorbereitete Probe sowie das Messschema, das Inversionsgitter und eine gemessene Widerstandsverteilung der ERT.

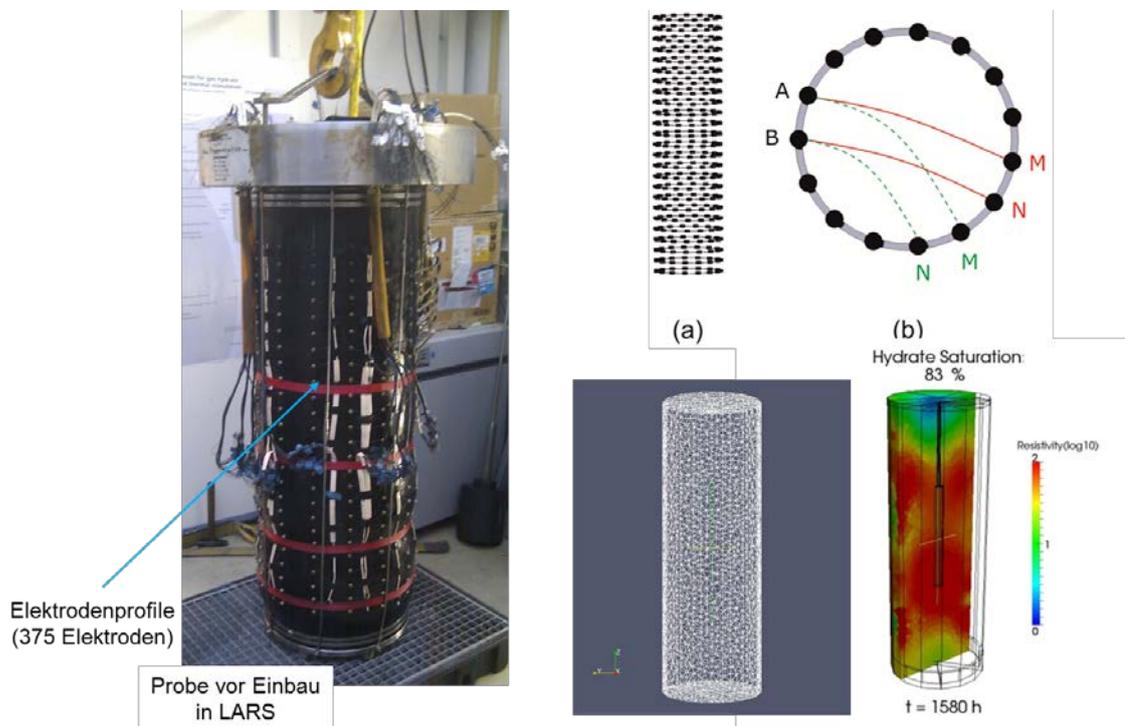


Abbildung 24: Links: Probe mit Elektrodensystem vor Einbau in LARS. Rechts: Die Messung erfolgt als Dipol-Dipol-Messung auf jedem der 25 Ringprofile. Bei festem Einspeisedipol AB werden schrittweise alle Spannungsdifferenzen über die Empfangsdipole MN erfasst, danach rückt der Speisedipol um je eine Position weiter bis alle Konfigurationen gemessen sind. Aus den eingespeisten Strömen und den gemessenen Spannungsdifferenzen werden „scheinbare“ spezifische Widerstände berechnet. Mit Hilfe der Inversionssoftware „BERT“ werden die Messungen auf dem unten mittig dargestellten Gitter invertiert und man erhält eine 3D-Verteilung der spezifischen elektrischen Widerstände über der Probe mit bekannter Hydratsättigung (Abbildung unten rechts).

Während des ersten Versuchs zeigte sich, dass die mit der Durchströmung einhergehenden Veränderungen im Temperaturfeld zu Schwankungen der Widerstandsverteilung führten. Da für eine Temperaturkorrektur der gemessenen Widerstandsverteilung die Temperaturverteilung mit einer deutlich höheren räumlichen Auflösung bekannt sein muss als von uns messen, wurden während des 2. Versuchs „Ruhemessungen“ durchgeführt. Diese „Ruhemessungen“ erfolgten in Sättigungsschritten von ca. 10% Hydratzunahme. Nach Abschaltung der Durchströmungspumpe erfolgte eine Temperaturäquilibration, die nach ca. 36 Stunden zu einer konstanten Temperatur in der gesamten Sedimentprobe führte. Die in diesem

„Ruhezustand“ gemessenen Tomogramme wurden dann einer weiteren Bearbeitung zugeführt (Abbildung 25).

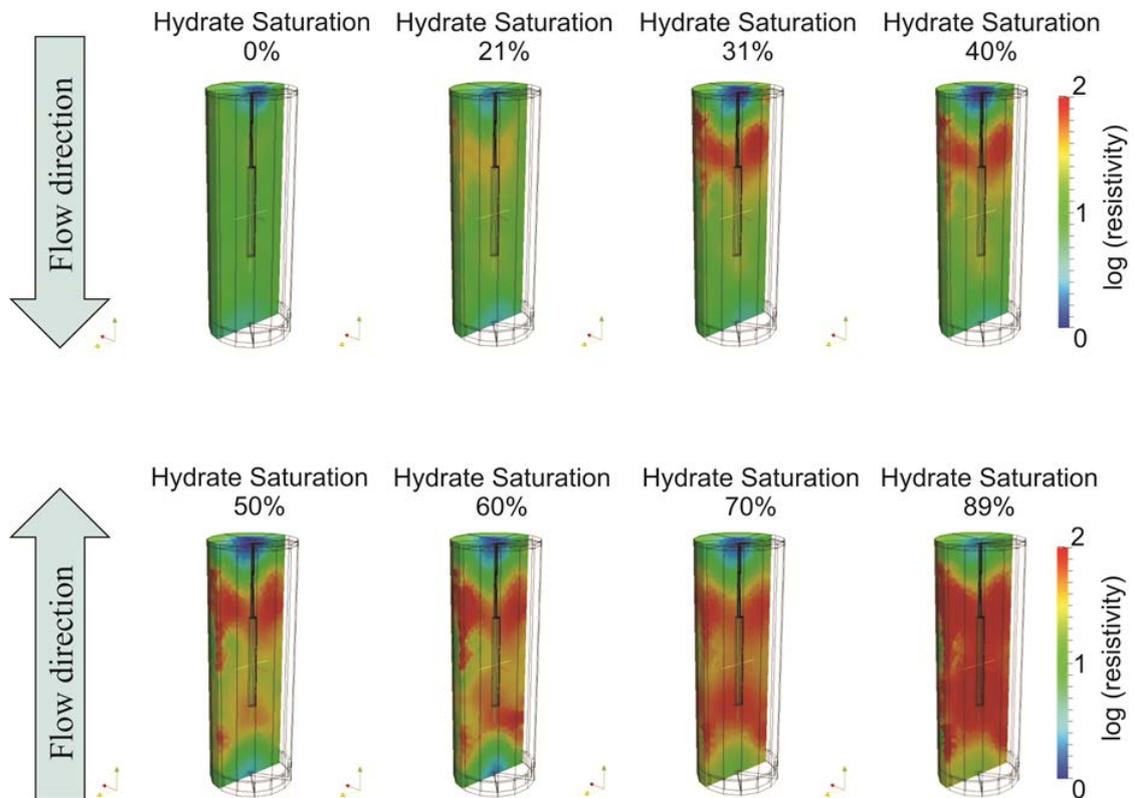


Abbildung 25 Widerstandsverteilung bei unterschiedlichen Hydratgehalten der Sedimentprobe. Bei einer Durchströmung von oben bildet sich hauptsächlich Hydrat im oberen Drittel der Probe (orange bis rot). Um die Entstehung einer Permeabilitäts-Barriere zu verhindern, wurde bei einer Hydratsättigung von 40% die Strömungsrichtung umgekehrt. Die Visualisierung der Hydratverteilung durch ERT erlaubt es zielgerichtet und steuernd in den Hydratbildungsprozess einzugreifen.

Weiterhin wurde eine Auswerterroutine etabliert, die es erlaubt, die gemessene räumliche Widerstandsverteilung in eine räumliche Hydratverteilung im LARS zu überführen. Somit ist es nun möglich, nicht nur qualitativ die räumliche Hydratverteilung zu beurteilen, sondern auch quantitative Rückschlüsse während der Hydratbildung zu ziehen. In einem nächsten Auswerteschritt kann zudem eine Permeabilitätsverteilung abgeschätzt werden, um Informationen über räumliche Schwankungen der hydraulischen Durchlässigkeit zu erlangen. Abbildung 26 zeigt ein Beispiel für die Transformation in eine Hydratsättigungsverteilung bzw. eine Permeabilitätsverteilung.

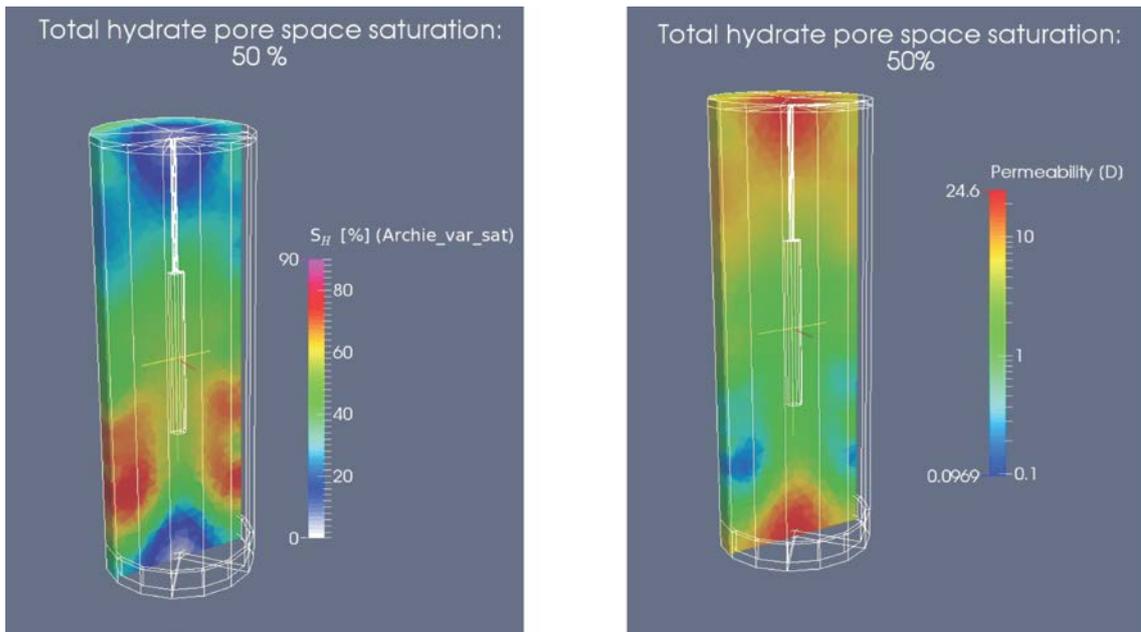


Abbildung 26: Links: Darstellung der mit Hilfe der Archie-Gleichung berechneten Gashydrat-Sättigungsverteilung für eine Gesamtsättigung von 50% vor Beginn des  $\text{CH}_4\text{-CO}_2$ -Austauschexperiments (siehe Kapitel 1.2.5). Rechts: Abgeleitete Permeabilität der gashydrathaltigen Sandprobe zu gleichem Zeitpunkt.

### 1.2.8 LARS Versuche zur Gewinnung von Gas aus Gashydraten

Im Projektzeitraum wurden vier Langzeitversuche in LARS realisiert, die durch die elektrische Widerstandstomographie begleitet wurden, von denen die folgenden drei erfolgreich waren:

- 1) Druckabsenkungstest bei 89% Hydratsättigung zur Simulation des Mallik-Produktionstest von 2007/8 in Kooperation mit Kollegen von Geological Survey of Canada
- 2)  $\text{CO}_2\text{-CH}_4$ -Austauschexperiment bei einer Hydratsättigung von 50% in Kooperation mit Kollegen vom GEOMAR.
- 3) Wiederholung der Simulation des Mallik-Produktionstest bei einer Hydratsättigung von 90%

#### **Druckabsenkungstest bei 89% Hydratsättigung zur Simulation des Mallik-Produktionstest von 2007/8**

Dieser Versuch, der durch tomographische Messungen begleitet wurde, stellte den im Winter 07/08 in Mallik (North West Territories, Canada) durchgeführten Produktionstest durch Druckerniedrigung nach. In Zusammenarbeit mit dem Geological Survey of Canada diente dieser Labortest der Erklärung von Schwierigkeiten, die bei der Interpretation der im Feld gewonnenen Daten aufgetreten sind.

Schon bei der Erzeugung der Probe wurde großer Wert darauf gelegt, die in der Mallik-Produktionsbohrung hinsichtlich Gashydratsättigung und Permeabilität herrschenden Bedingungen in LARS nachzustellen. Die Hydraterzeugungs- und Vorbereitungsphase dauerte etwa 3 Monate und ist in Abbildung 25 als Tomogramm-Abfolge dargestellt. Die Probe hatte eine Ausgangsporosität von ca. 35% und eine Ausgangspermeabilität von etwa 500 D, die sich bei einer Hydratsättigung auf ca. 5 mD reduzierte (Abbildung 27).

**Probe:**

- $\Phi = 35\%$
- $S_h = 89\%$
- $K_{max} = 500d$  ( $S_h = 0\%$ )
- $K_{min} = 5\text{ md}$  ( $S_h = 89\%$ )

**1. Phase:**

Druckabsenkung wie in Mallik  
115bar – 70bar – 50bar – 42bar  
über Vordruckregelventil

**2. Phase**

Druckabbau auf Atmosphärendruck  
mit Einfrieren von Teilen der Probe

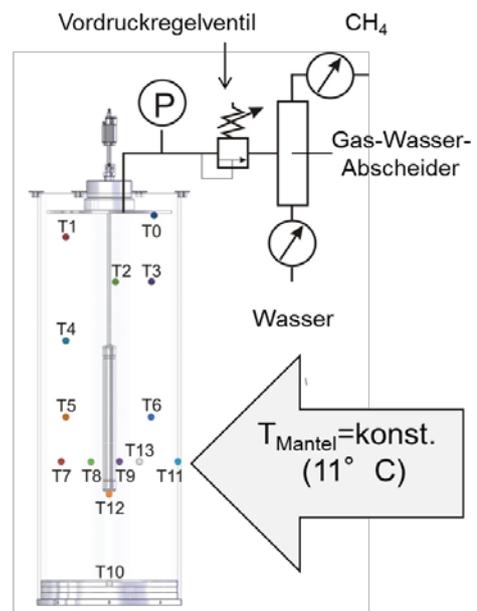


Abbildung 27: Versuchsbedingungen und schematischer Versuchsaufbau für die Simulation des Mallik-Produktionstests von 2007/8

Für die Druckabsenkung wurde am oberen Fluidauslass ein Vordruckregelventil installiert, mit welchem der Druck stufenweise vom Ausgangsdruck (115 bar) auf Drücke außerhalb des Stabilitätsfelds bei 11°C (70, 50 und 42 bar) abgesenkt werden konnte. Der Gasstrom wurde kontinuierlich, der Wasserstrom diskontinuierlich gemessen.

Die Druckabsenkung breitete sich sehr schnell in der Probe aus und führte unmittelbar zu einer Temperaturabsenkung infolge endothermer Hydratzerersetzung bis zum Erreichen Gleichgewichtstemperatur bei gegebenem Druck. In Abbildung 28 sind die an verschiedenen Positionen in der Sedimentprobe gemessenen Temperaturen als Funktion der Zeit dargestellt. Für die erste und zweite Druckabsenkung ist erkennbar, dass das Erreichen der Gleichgewichtstemperatur an den tiefer in der Probe gelegenen Temperatursensoren verzögert ist (z.B. T9, T11, T12). Das kann damit erklärt werden, dass infolge der initial sehr geringen Permeabilität das Drucksignal eine gewisse Zeit benötigt, um sich bis in diese Tiefe auszubreiten. Über die Zeit stellt sich ein Gleichgewicht zwischen der Wärmezufuhr von außen und der zu deren Kompensation notwendigen Hydratzerfallsrate ein. Ist der Zerfall des verbliebenen Gashydrats unzureichend für diese Kompensation, so kommt es zu einem Temperaturanstieg (z.B. T0).

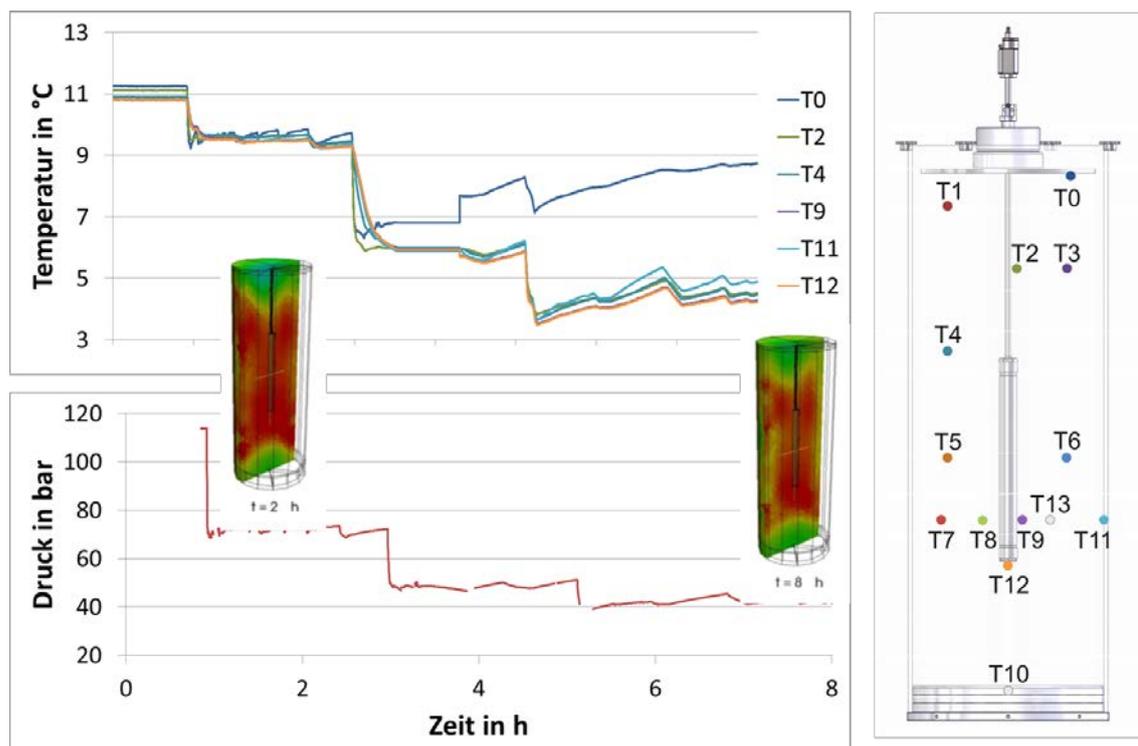


Abbildung 28: Druck- und Temperaturverlauf während des Druckabbauversuchs zur Simulation des Mallik-Produktionstests. Rechts ist die Position der Temperatur-sensoren in der Sedimentprobe schematisch dargestellt.

Die in die Abbildung 28 eingefügten Widerstandstomogramme zu Beginn und Ende des Fördertests zeigen, dass nur geringe Mengen von Hydrat innerhalb der ersten 8 Stunden zersetzt wurden. Es wird deutlich, dass die Zersetzung am Probenrand am stärksten ist, da von dort auch der Wärmeeintrag durch das Umschließungsdruckmedium in die Probe erfolgt.

In einer zweiten Versuchsphase wurde dann der Druck im Reaktor durch Öffnen des Vordruckventils innerhalb von ca. 2 Stunden auf Atmosphärendruck abgesenkt (Abbildung 29). Parallel zur Druckabnahme sank auch die Temperatur in den Bereichen der Probe, in denen noch ausreichend Hydrat vorhanden war.

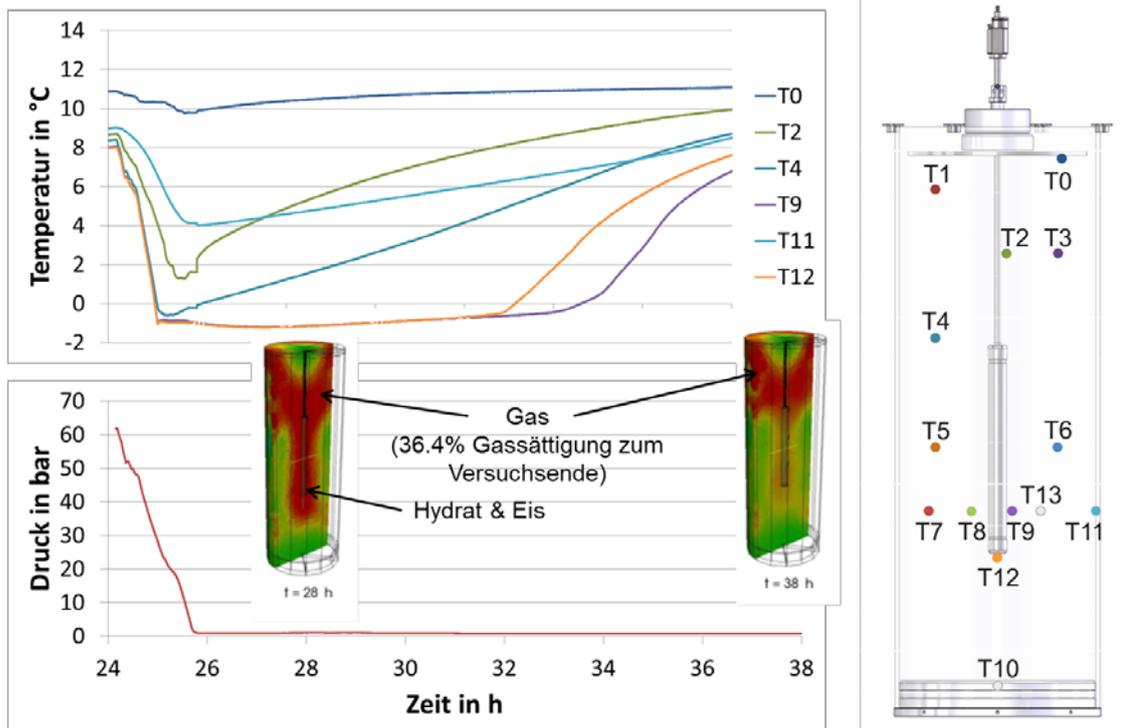


Abbildung 29: Zweite Phase des Experiments mit Druckabsenkung auf Umgebungsdruckbedingungen. Die Temperaturen fallen in einigen Bereichen der Probe unter  $0^{\circ}\text{C}$ , was zum Einfrieren des dort vorhandenen Porenwassers führt.

Wird bei 3 MPa die Stabilitätstemperatur von  $< 0^{\circ}\text{C}$  erreicht, so bildet sich Eis, wie es für die besonders hochohmigen Bereiche im Zentrum bei  $t = 28\text{ h}$  (Tomogramm; Abbildung 29) der Probe zu vermuten steht. Im oberen Bereich dagegen sind die Temperaturen oberhalb des Gefrierpunktes. Hier ist der hohe Widerstand auf eine hohe Methangassättigung des Porenraums zurückzuführen. Diese Interpretation wird auch durch den Temperaturanstieg von T11 ab einer Zeit von ca. 26 Stunden bestätigt, der belegt, dass das Hydrat im Außenbereich der Probe zu diesem Zeitpunkt vollständig zersetzt wurde. Im Verlauf des Experiments wurden ca. 27 Liter Wasser und 9800 Liter Methan gefördert.

Ein Manuskript, in dem die Auswerterroutine der ERT Daten und die Ergebnisse dieses Langzeitversuches vorgestellt wird, befindet sich aktuell in Vorbereitung [Priegnitz et al., Einreichung 1/2015].

## CO<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub>-Austauschexperiment bei einer Hydratsättigung von 50% in Kooperation mit Kollegen vom GEOMAR

Im Januar 2014 wurde in Zusammenarbeit mit den Projektpartnern des IFM-Geomar ein CH<sub>4</sub>-CO<sub>2</sub>-Austauschversuch im LARS durchgeführt. Dabei wurde zunächst eine 50%ige Porenraumsättigung in der Sedimentprobe hergestellt, um im Anschluss überkritisches CO<sub>2</sub> in die Probe zu injizieren. In Vorbereitung des Versuchs war eine Reihe von kleineren Umbauten notwendig, die aus Abbildung 30 hervorgehen.

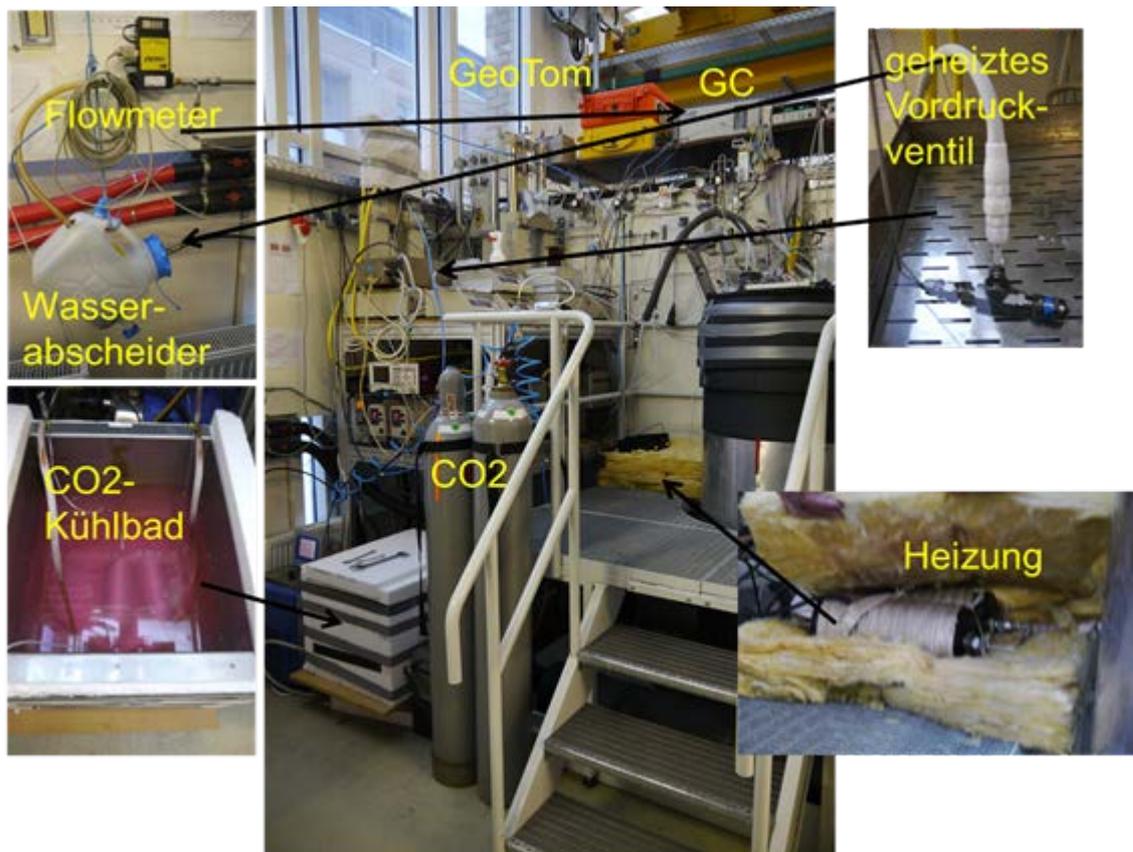


Abbildung 30: Aufbau für die Durchführung des CO<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub>-Injektionstest

Für die Quantifizierung der injizierten CO<sub>2</sub>-Menge wurde das flüssige CO<sub>2</sub> aus der Druckflasche auf eine Temperatur von ca. -3°C gebracht, da es bei dieser Temperatur und dem Injektionsdruck von 13 MPa eine Dichte von 1g/cm<sup>3</sup> besitzt. Die verwendeten Pumpenköpfe wurden ebenfalls auf diese Temperatur gekühlt. Die Pumpen injizierten mit einer vorgegebenen konstanten Fließrate. Da das CO<sub>2</sub> im superkritischen Zustand mit einer Temperatur von 95°C injiziert werden sollte, wurden nach der Pumpe beheizbare Druckbehälter in den Injektionsstrang integriert. Von hier gelangt das superkritische CO<sub>2</sub> in die Probe, wobei es das Wasser verdrängt, sich abkühlt und mit dem verbleibenden Wasser CO<sub>2</sub>-Hydrat bildet. Um den Druck während der Injektion in der Probe konstant zu halten, waren am Probenausgang Pumpen angeschlossen,

welche die zur Konstanthaltung des Drucks erforderliche Menge Fluid aus der Probe förderten. Die Wasser- und Gasmengen sowie die Gaszusammensetzung wurden bestimmt.

In Anlehnung an den Ignik Sikumi Feldtest 2012 in Kanada wurde dabei über 5 Tage jeweils etwa 10 l überkritisches CO<sub>2</sub> injiziert (Injektionsphase ca. 4 h), gefolgt von einer etwa 20 h langen Ruhephase, in der das CO<sub>2</sub> mit den Methanhydraten reagieren konnte (Schoderbek et al., 2013). Mit Hilfe der parallel messenden ERT ließ sich die Injektionsfahne des CO<sub>2</sub> über die gesamte Versuchsdauer abbilden (Abbildung 31).

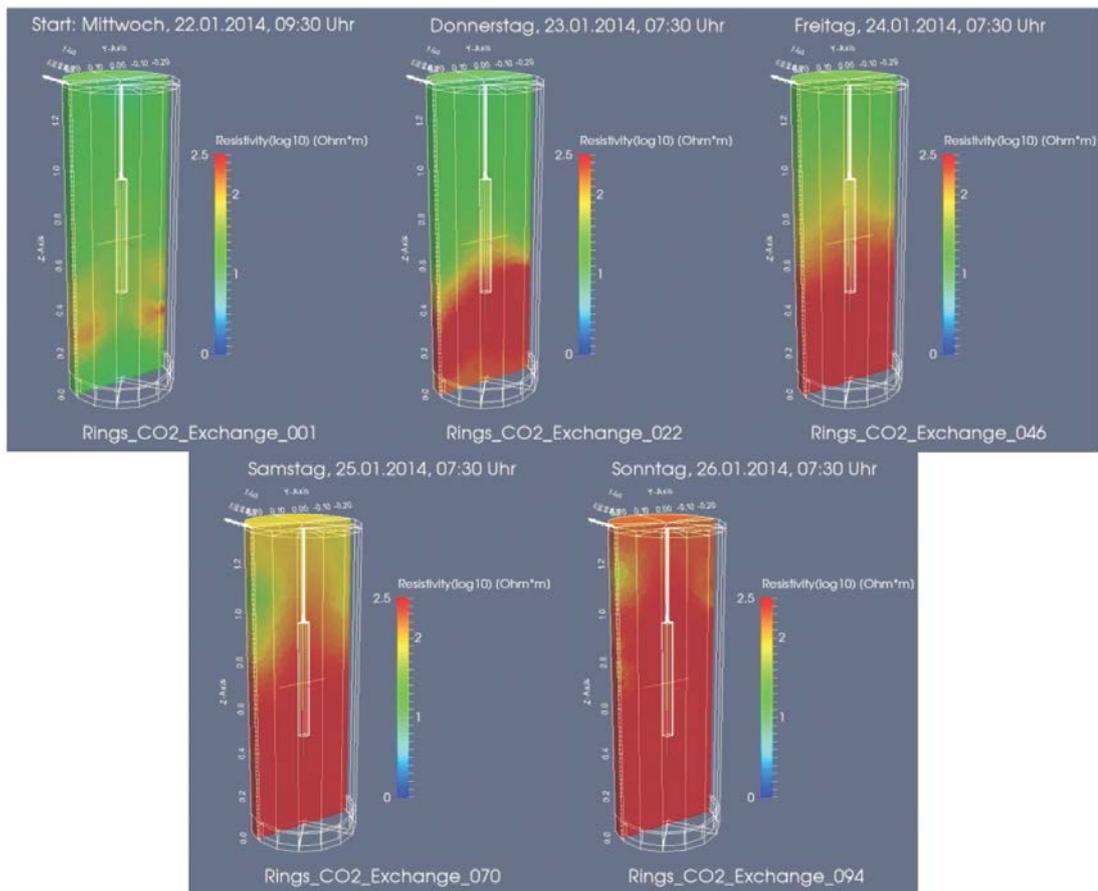


Abbildung 31: Widerstandsverteilung in der Probe vor den fünf CO<sub>2</sub>-Injektionsphasen. Der zunehmende Widerstand resultiert aus der Verdrängung des leitfähigen Porenwassers durch CO<sub>2</sub> bzw. infolge des Wasserverbrauchs durch die Bildung von CO<sub>2</sub>-Hydrat. Die Darstellung vom 25.1. 2014 (unten links) zeigt den Durchbruch der CO<sub>2</sub>-Front durch die Probe.

Bei dem anschließenden Abbauersuch wurde mit konstanter Fließrate (zunächst 50, dann 100 m l/min) aus dem Reservoir abgefördert, was sukzessive den Druck erniedrigte und zur Hydratzersetzung führte. Parallele GC-Messungen ermöglichten dabei Analysen der Zusammensetzung des geförderten Gases um Rückschlüsse auf

das CH<sub>4</sub>-CO<sub>2</sub>-Verhältnis und die Zusammensetzung der jeweiligen Phase zu ziehen. Für Details siehe Berichtsteil der GEOMAR Projektpartner.

### **Wiederholung der Simulation des Mallik-Produktionstest**

Ursprünglich war geplant, zu Projektabschluss ein weiteres Experiment zur thermischen Stimulation mittels katalytischem Reaktor bei einer Hydratsättigung von 90% durchzuführen. Bei den Vorbereitungen stellte sich jedoch heraus, dass der Katalysator über die lange Hydrataufbauphase feucht geworden war und sich trotz Trocknung nicht mehr zünden ließ. Aufgrund dieser Tatsache wurde beschlossen, den Druckabbauversuch unter den Mallik-Bedingungen zu wiederholen. Der Beginn des Abbautests ist für die erste Dezemberwoche vorgesehen.

*Priegnitz, M., Thaler, J., Spangenberg, E., Schicks, J. M. und Abendroth, S. (in prep for Geophys J. Int.) „Characterizing electrical properties and permeability changes of hydrate bearing sediments using ERT data“.*

*Schoderbek, D., Farrel, H., Hester, K., Howard, J., Raterman, K., Silpngarmkert, S., Martin, K. L., Smith, B. und Klein, P. (2013), ConocoPhillips Gas Hydrate Production Test Final Technical Report.*

### **1.2.9 Zusätzliche Studien zum Verständnis der Hydratbildungs- und Migrationsprozesse in LARS**

Das Verständnis der Hydratbildungsprozesse und des Strömungsverhaltens von Gasen und Flüssigkeiten in Sedimenten ist eine Voraussetzung für die richtige Interpretation der experimentellen Daten sowie der numerischen Simulationen. Es wurden daher einige zusätzliche Versuche durchgeführt.

Eine an die LARS Versuche angelehnte Raman-spektroskopische Untersuchung befasste sich mit dem Einfluss von Partikelgrößen auf die Hydratbildung. Hierzu wurden in einer Druckzelle fünf Größenfraktionen eines natürlichen Quarzsandes (> 97% Quarz) bei Startbedingungen von 7 MPa und 1°C mit Wasser benetzt und mit Methangas überströmt. Es zeigte sich ein deutlicher Einfluss der Partikelgröße auf die Kinetik der Methanhydratbildung besonders für den Bereich <125 µm. Dieser Effekt zeigt sich sowohl bei Versuchsreihen mit Wasser als auch mit Standardmeerwasser. Bei Letzteren verlängern sich insgesamt die Induktionszeiten, jedoch ändert sich der kinetisch stimulierende Effekt der kleinsten Korngrößenfraktion nicht. Dieser Effekt kann zum einen auf eine vergrößerte Wasser-Gas Grenzfläche bei kleineren

Korngrößen zurückzuführen sein, zum anderen auf eine abweichende Mineralzusammensetzung besonders der kleinsten Korngrößenfraktion. Verschiedene monomineralische Versuche sollten dieser Fragestellung nachgehen.

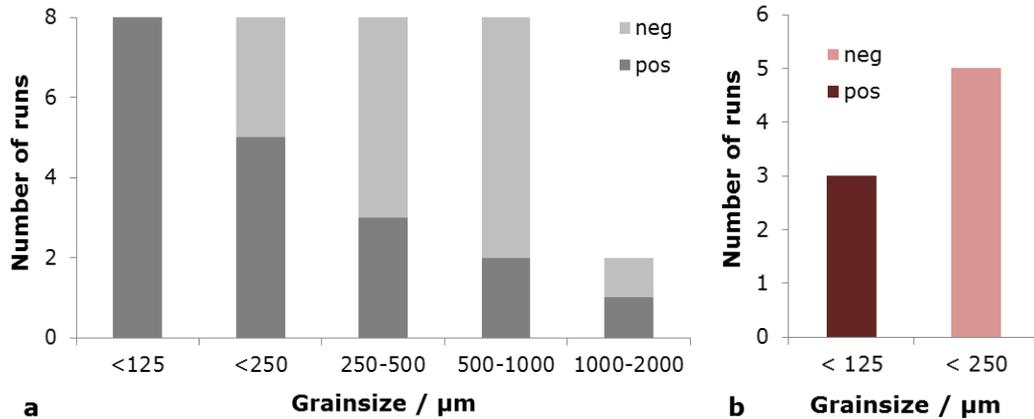


Abbildung 32: Anzahl der Experimente unterschiedlicher Kornfraktionen eines natürlichen Sandes ohne (dunkelgrau) und mit (hellgrau) einer Gashydratformation innerhalb von 48h. Die Versuchsbedingungen in der Druckzelle waren auf bei 1 °C und 7 MPa festgelegt, die überstehende Gasphase bestand aus reinem Methan. Als flüssige Phase wurden Wasser (a) und IAPSO Standardseewasser (b) verwendet. Während das Vorhandensein der kleinsten Kornfraktion (< 125  $\mu\text{m}$ ) die Gashydratbildung deutlich beschleunigt, kommt es trotz der vorhandenen Stabilitätsbedingungen bei Verwendung der größeren Korngrößen zunehmend weniger zu einer schnellen Gashydratformation.

## 2. Wichtige Positionen des zahlenmäßigen Nachweises

### 2.1. Verwendung der Personalkosten

Im Rahmen des SUGAR Projektes wurden vier Stellen für wissenschaftliche Mitarbeiter bewilligt (eine Stelle für SUGAR B1 und drei Stellen für SUGAR B2).

Ebenfalls in Absprache mit dem Projektträger durfte ein Teil der Personalkosten für die Einstellung von wissenschaftlichen Hilfskräften genutzt werden.

### 1.3 Verwendung der Investitionskosten

Das SUGAR II Projekt wurde um fünf Monate kostenneutral verlängert und läuft noch bis zum 31.12.2014 und somit zum Zeitpunkt der Berichtserstellung noch nicht beendet. Daher ist die nachfolgende Auflistung der vorhabenspezifischen Anlagen nicht ganz vollständig.

Tabelle 1.3.1 Liste der vorhabenspezifischen Anlagen

Anlage	bewilligt	verbraucht
Geoelektrik-Apparatur	69.000 €	69.070 €
Gaschromatograph	47.580 €	46.900 €
Rechnerknoten	8.360 €	6.978 €
Workstation	3.051 €	2.916 €
Netzteil	1.485 €	1.485 €
Flaschendruckminderer	2.415 €	2.506 €
Massendurchflussregler/-messer	8.689 €	7.618 €
Telemetrie-Einheit inkl. Interface und Geolog-Software	44.699 €	44.699 €
Pumpencontroller	7.505 €	

### 1.4 Verwertbarkeit der Ergebnisse im Sinne des fortgeschriebenen Verwertungsplans

Im Rahmen des Teilprojektes „Weiterentwicklung und Test der in-situ Oxidation als Methode zur Gasgewinnung aus hydratführenden Sedimenten“ sollte basierend auf den Ergebnissen der ersten SUGAR-Projektphase ein bohrlochtuglicher Reaktor entwickelt werden. Ein erster Prototyp der Bohrlochsonde wurde gebaut und an der

kontinentalen Tiefbohrung in Windischeschenbach getestet. Der Test war erfolgreich und zeigte, dass die Bohrlochsonde Drücken bis 20 MPa standhält und auch in der Tiefe gezündet und betrieben werden kann. Allerdings waren einige Weiterentwicklungen und Anpassungen nötig, um die Bohrlochsonde (noch) sicherer in der Anwendung zu machen. Die nun fertige Bohrlochsonde sollte ggf. bezüglich einer längeren Betriebsdauer und ihrer Effizienz getestet werden. Die Bohrlochsonde kann in Feldtests zur Förderung von Gas aus hydratführenden Sedimenten alleine oder in Kombination mit anderen Methoden, wie der Druckerniedrigung oder der CO<sub>2</sub>-Injektion eingesetzt werden. Auch wäre ein Einsatz zur Vermeidung sekundärer Hydratbildung in Förderbohrungen möglich. Ebenso wäre ein Einsatz der Sonde zur Erniedrigung der Viskosität von Ölen bei der Ölförderung (enhanced oil recovery, oil shales) denkbar.

Die Ergebnisse aus den elektrischen Widerstandsmessungen (ERT) sind von großer Bedeutung für das Verständnis der Prozesse während des Hydratauf- und -abbaus. Bisher wurde in den meisten Simulationsrechnungen zum Hydratabbau von einer homogenen Verteilung der Hydrate im Sediment ausgegangen. Die Ergebnisse aus den ERT-Messungen zeigen eindeutig eine heterogene Verteilung, was wiederum einen Einfluss auf die Migrationsprozesse im Sediment haben kann. Das Verständnis dieser Prozesse ist für eine präzise Abschätzung der Gasförderung während der Produktion von elementarer Bedeutung.

Die nachfolgende Tabelle enthält weitere Ideen für eine wissenschaftlich-technische Verwertung der Ergebnisse aus dem SUGAT-Teilvorhaben:

Tabelle 1.4.1: Verwertungsplan mit Zeithorizont

Lfd.	Bezeichnung	Zeithorizont
1	Einsatz des Reaktors in Feldtests	2019
2	Zusammenspiel der Methanextraktion via Membranen und Methaneinspeisung in den Reaktor	2019
3	Erweiterung der elektrischen Widerstands-Tomographie (ERT) durch Ultraschallsensorik	2015/2016
4	Nutzung der ERT zur Überprüfung von Joint-Inversion-Software	2017
5	CH <sub>4</sub> -CO <sub>2</sub> -Austauschexperimente im LARS als experimentelle Grundlage für Modellierungen	2015/2016
6	Gemeinsame Experimente am LARS-Aufbau mit internationalen Partnern	ab 2015
7	Nutzung der LARS-Daten zum Test der am UFZ Leipzig entwickelten Software Open GeoSys (History Matching)	2015/2016

## **2.4 Fortschritte auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen während der Durchführung des Vorhabens**

Während des laufenden Projektes wurden Feldtests zur Förderung von Gas aus hydratführenden Sedimenten in den USA und Japan durchgeführt. In den USA wurde ein  $N_2$ - $CO_2$ -Gemisch in die hydratführende Sedimentschicht einspeist und anschließend eine Gasmischung gefördert, die mit zunehmender Druckreduktion zunehmend  $CH_4$  enthielt. Die Ergebnisse dieses Feldversuchs sind in der Interpretation nicht ganz eindeutig, was die Prozesse betrifft ( $CH_4$ -Freisetzung wegen  $CH_4$ - $CO_2$ -Austausch und/oder Druckerniedrigung). In Japan konnte erfolgreich gezeigt werden, dass mittels Druckerniedrigung große Mengen Gas aus den dortigen Hydratvorkommen gefördert werden können. Eindeutig lässt sich aus diesen wie auch aus den vorherigen Feldversuchen (2001-2008) erkennen, dass nicht eine Methode für die Förderung von Gas aus allen weltweit vorkommenden Hydratlagerstätten geeignet ist. Je nach Lagerstättenbedingung (Druck, Temperatur, Permeabilität, Hydratverteilung und -sättigung etc.) können einzelne Methoden geeignet oder völlig ungeeignet sein. Es ist daher wichtig, die Gashydratlagerstätten, aus denen Gas gefördert werden soll, so gut wie möglich zu charakterisieren und die Prozesse, die während einer Förderung auftreten können, zu kennen. Der im Rahmen der zweiten Phase des SUGAR-Projektes am GFZ entwickelte bzw. erweiterte großvolumige Reservoirsimulator ermöglicht die Durchführung von Förderversuchen im Pilotmaßstab unter „naturidentischen“ Bedingungen. Die elektrische Widerstandstomographie gestattet die Bestimmung von Hydratbildung, -verteilungen und -sättigung. Auch Migrationsprozesse von Fluiden können unter Umständen verfolgt werden. Diese Kenntnisse sind elementar für die sinnvolle Planung weiterer Produktionstests.

## **2.5 Erfolgte oder geplante Veröffentlichungen der Ergebnisse**

Abendroth S., Klump J., Schicks J.M., Thaler J. Uddin M. Wright F. Numerical Study of gas Evolution and Transport Behaviors in Hydrate Bearing Sediments, Experiments in the LARS, in prep.

Abendroth S., Schicks, JM, E Spangenberg, R Giese, K Heeschen, M Priegnitz, M Luzi-Helbing, Beeskow-Strauch, B., J Thaler, and J Klump: Depressurization test in a LARge Reservoir Simulator, in prep.

Abendroth, S., Thaler, J., Klump, J., Schicks, J.M., Uddin, M. (2014): Numerical modeling of the simulated gas hydrate production test at Mallik 2L-38 in the pilot scale pressure reservoir LARS – Applying the “foamy oil” model. In: EGU General Assembly Conference Abstracts, 16, p. 3843.

- Abendroth, S., Klump, J., Thaler, J., and Schicks J.M. (2013): Modeling of transport phenomena during gas hydrate decomposition by depressurization and/or thermal stimulation. In: Geophysical Research Abstracts, 15, 4012.
- Beeskow-Strauch, B., Zimmer, M., Schicks, J.M., Erzinger, J. (2012): Gas-water separation via PDMS silicone tubes - concepts for methane gas monitoring and recovery from natural gas hydrates. Euromembrane 2012, London.
- Beeskow-Strauch, B., Spangenberg, E., Schicks, J., Giese, R., Luzi-Helbing, M., Priegnitz, M., Klump, J., Thaler, J., Abendroth, S. (2013): The big fat LARS - a Large Reservoir Simulator for hydrate formation and gas production. In: Geophysical Research Abstracts, 15, 2055.
- Beeskow-Strauch, B., Schicks, J.M., Zimmer, M., Evaluation of CH<sub>4</sub> gas permeation rates through Silicon membranes and its possible use as CH<sub>4</sub>-extractor in gas hydrate deposits. Energies, in prep. for 04/2015.
- Deusner, C., Kossel, E., Bigalke, N., Schicks, J., Spangenberg, E., Priegnitz, M., Heeschen, K., Abendroth, S., Thaler, J., Haeckel, M. (2014): Hydraulic and Mechanical Effects from Gas Hydrate Conversion and Secondary Gas Hydrate Formation during Injection of CO<sub>2</sub> into CH<sub>4</sub>-Hydrate-Bearing Sediments. 2014 AGU Fall Meeting, San Francisco, USA, American Geophysical Union.
- Fitzgerald, G. C., Castaldi, M. J., Schicks, J. (2012): Thermal stimulation based gas production from hydrate bearing permafrost sands: Hydrate saturation and heating rate effects on production efficiency, Gordon Research Conference 'Natural Gas Hydrate Systems' (Ventura, CA 2012)
- Fitzgerald, G., Castaldi, M. J., Schicks, J. (2014): Methane Hydrate Formation and Thermal Based Dissociation Behavior in Silica Glass Bead Porous Media. - Industrial and Engineering Chemistry Research, 53, 16, p. 6840-6854.
- Giraldo C., Klump J., Clarke M., Schicks J.M. (2014): Sensitivity Analysis of Parameters Governing the Recovery of Methane from Natural Gas Hydrate Reservoirs. Energies, 7, 2148-2176.
- Heeschen, K., Spangenberg E., Schicks, J. M., Priegnitz, M., Giese R., Luzi-Helbing, M. (2014): Simulating the gas hydrate production test at Mallik using the pilot scale pressure reservoir LARS. General Assembly European Geosciences Union, April 2014, Vienna, Austria, Geophysical Research Abstracts, 16, EGU2014-3823.
- Heeschen, K., Oeltzschner, G. Schicks, J.M. (2014): The influence of sediment and fluid properties on methane hydrate formation. Proceedings of the 8th International Conference on Gas Hydrates (ICGH8-2014), Beijing, China, 28 July - 1 August, Paper No T1-118.
- Heeschen, K. and Schicks, J.M. (2014): The effect of natural sand grains and associated mineral changes on methane hydrate formation. 2014 AGU Fall Meeting, San Francisco, USA, American Geophysical Union, AGU2014-20828.
- Heeschen, K., Schicks J.M., and G. Oeltzschner. A grain size effect of natural sand on methane hydrate formation, Marine Chemistry, in prep. for 01/2015.

- Klump, J., Thaler, J., & Schicks, J. M. (2013, April): Modeling of transport phenomena during gas hydrate decomposition by depressurization and/or thermal stimulation. In EGU General Assembly Conference Abstracts, 15, 4012.
- Luzi-Helbing, M., Schicks, J., Spangenberg, E., Giese, R. (2013): Gas hydrate dissociation via in situ combustion of methane – lab studies and field tests, (Geophysical Research Abstracts Vol. 15, EGU2013-2054, 2013), General Assembly European Geosciences Union (Vienna, Austria 2013).
- Priegnitz, M., Spangenberg, E., Thaler, J., Schicks, J. (2014): Three dimensional monitoring of hydrate formation and dissociation using a cylindrical electrical resistivity tomography array. Proceedings of the 8th International Conference on Gas Hydrates (ICGH8-2014), Beijing, China, 28 July - 1 August, Paper No T1-115.
- Priegnitz, M., Thaler, J., Spangenberg, E., Schicks, J. M. und Abendroth, S. „Characterizing electrical properties and permeability changes of hydrate bearing sediments using ERT data”, Geophys J. Int., in prep for 01/2015.
- Priegnitz, M., Spangenberg, E., Thaler, J., Schicks, J., Reichardt, A. (2013): 3D monitoring of hydrate formation and dissociation using a cylindrical ERT. In: Geophysical Research Abstracts, 15, 1867.
- Priegnitz, M., Thaler, J., Spangenberg, E., Rücker, C., and Schicks, J. M. (2013): A cylindrical electrical resistivity tomography array for three-dimensional monitoring of hydrate formation and dissociation, Review of Scientific Instruments, 84(10), 104502.
- Priegnitz, M., Thaler, J., Spangenberg, E., Schicks, J., Abendroth, S. (2014): Spatial resolution of gas hydrate and permeability changes from ERT data in LARS simulating the Mallik gas hydrate production test. In: Geophysical Research Abstracts, 16, 3880.
- Schicks, J.M., Luzi, M., Spangenberg, E. (2011): Eingeschlossene Ressource: Methan in natürlichen Gashydraten. - System Erde, 1, 2, p. 52-59.
- Schicks, J.M., Spangenberg, E., Klump, J., Giese, R., Beeskow-Strauch, B., Luzi, M., Thaler, J. (2012): Producing gas from hydrate. Insights from experiments and numerical simulations, Gordon Research Conference 'Natural Gas Hydrate Systems' (Ventura, CA 2012).
- Schicks, J.M., Spangenberg, E., Giese, R., Luzi-Helbing, M., Priegnitz, M., Beeskow-Strauch, B. (2013): A Counter-Current Heat-Exchange Reactor for the Thermal Stimulation of Hydrate-Bearing Sediments. - Energies, 6, 6, p. 3002-3016.
- Schicks, J.M., Spangenberg, E., Giese, R., Luzi-Helbing, M., Beeskow-Strauch, B. (2013): A counter-current heat-exchange reactor for the thermal stimulation of hydrate bearing sediments, 75th EAGE Conference & Exhibition incorporating SPE EUROPEC 2013 (London, United Kingdom 2013).
- Schicks, J.M., Spangenberg, E., Giese, R., Heeschen, K., Priegnitz, M., Luzi-Helbing, M., Thaler, J., Abendroth, S., and Klump J. (2014). Heat production in depth up to 2500m via in situ combustion of methane using a counter-current heat-exchange

reactor. General Assembly European Geosciences Union, April 2014, Vienna, Austria, Geophysical Research Abstracts, 16, EGU 2014-3790.

Schicks, J.M., Spangenberg, E. (2014): Gashydrate: Perspektiven und Risiken für Energiegewinnung und CO<sub>2</sub>-Speicherung, In: Energie – Forschung und Konzepte, Deutsche Physikalische Gesellschaft, Arbeitskreis Energie, 92-104.

Schicks, J.M. Spangenberg, E., Giese, R., Heeschen, K., Priegnitz, K., Luzi-Helbing, M., Thaler, J., Abendroth, S., Klump, J., Kück, J., Töpfer, M. (2014): Methane production from hydrate-bearing sediments via thermal stimulation using a counter-current heat-exchange reactor, Proceedings of the 8th International Conference on Gas Hydrates (ICGH8-2014), Beijing, China, 28 July - 1 August, Paper-No.: T3-143.

Schicks, J.M., Spangenberg, E., Priegnitz, M., Heeschen, K., Thaler, J., Abendroth, S. (2014): Laboratory investigations on hydrate formation and dissociation in sediments – analogies and differences to natural systems. 2014 AGU Fall Meeting, San Francisco, USA, American Geophysical Union, AGU2014-16166.

Spangenberg, E., Priegnitz, M., Heeschen, K., and Schicks, J. M. (2014): Are Laboratory-Formed Hydrate-Bearing Systems Analogous to Those in Nature?, Journal of Chemical & Engineering Data, DOI: 10.1021/je5005609.

Spangenberg, E., Priegnitz, M., Heeschen, K., Schicks, J. (2014): How close are laboratory formed pore-filling hydrate systems to nature? Proceedings of the 8th International Conference on Gas Hydrates (ICGH8-2014), Beijing, China, 28 July - 1 August, Paper No T1-87.

Waite, W. F. and Spangenberg, E. (2013): Gas hydrate formation rates from dissolved-phase methane in porous laboratory specimens, Geophysical Research Letters, 40(16), 4310-4315.