



**UNIVERSITÄT PADERBORN**  
*Die Universität der Informationsgesellschaft*

# Hauptseminarvortrag: Methanhydrat

**Tim Baumgarten**  
**SS 2008**



# Inhalt

- **Einleitung**
- **physikalische & chemische Grundlagen**
- **Klimawirksamkeit & Gefahren**
- **Energiepotenzial**
- **Zusammenfassung**
- **Quellen & Interessantes**

## Einleitung

- **Methanhydrat = gasförmiges Methan, in eisähnlicher Verbindung eingeschlossen**
- **Existenz nur unter hohem Druck und niedrigen Temperaturen**
- **Auffindbar in großen Mengen in arktischen Permafrostböden und am Meeresgrund**
- **Methan stellt als Treibhausgas eine Klima-gefährdung dar, könnte aber als Energieträger andere fossile Brennstoffe ersetzen**

# physikalische & chemische Grundlagen

# physikalische & chemische Grundlagen

## Methan

- einfachste Kohlenwasserstoffverbindung, Summenformel: CH<sub>4</sub>
- tetraedale Molekülstruktur
- Im Ozean stammt das Methan zu einem großen Anteil aus dem fermentativen (mikrobiologischen) Abbau organischer Komponenten durch so genannte Methanbildner:

Bakterien (Archaeen), die beim Verfaulen organischer Stoffe unter Luftabschluss (anaerob) organisches Material in Methan und Kohlendioxid umwandeln:



- Teilweise wird es aber auch durch thermokatalytische Umwandlungsprozesse in tieferen Sedimenten gebildet, bevorzugt im Bereich von Erdöllagerstätten

# physikalische & chemische Grundlagen

## Gashydrate






- Entstehen beim Perlen von Gasmolekülen durch Wasser unter hohem Druck & niedriger Temperatur
- Eisähnliche feste Verbindungen die nur unter diesen Bedingungen stabil sind
- Wassermoleküle bauen über Wasserstoffbrückenbildungen Käfigstrukturen auf (Einschlussverbindung oder Clathrate genannt) in denen Gasmoleküle gasförmig eingeschlossen werden.
- Gashydrate sind bereits seit 1810 bekannt: Sir Humphrey Davy leitete Chlorgas unter Druck durch kaltes Wasser.
- 1930er Jahre Probleme in der Öl-&Gasindustrie:  
In Wintermonaten bildete sich häufig Methanhydrat in Pipelines in Sibirien und der kanadischen Arktis aus dem unter Druck stehenden feuchten Erdgas. Leitungssysteme verstopften regelmäßig.
- 1970er Jahren: Unterseeisches Methanhydrat theoretisch vorhergesagt und erstmals in den 1980er Jahren im Schwarzen Meer entdeckt

## physikalische & chemische Grundlagen

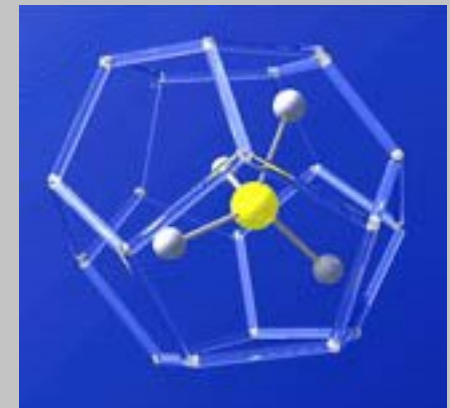
- Dichte des Methanhydrat  $0,9 \text{ g/cm}^3$ .
- Auf ein Mol Methan kommen 5,75 Mol Wasser, die Formelschreibweise lautet daher  $\text{CH}_4 \cdot 5,75 \text{ H}_2\text{O}$ .
- Neben  $\text{CH}_4$  existieren auch  $\text{H}_2\text{S}$ - und  $\text{CO}_2$ -Hydrate in der Natur.
- Methanhydrat bildet sich aus Wasser und Methangas bei einem Druck ab ca. 40 bar, dieser wird ab etwa 400 Meter Wassertiefe erreicht und bei Temperaturen von zwei bis vier Grad Celsius
- Vorkommen in 400 bis 3000m Wassertiefe.
- In größeren Tiefen sind sowohl die biologische Aktivität, also auch die Sedimentationsrate zu gering, um ausreichend Methan zu erzeugen.
- An Kontinentalrändern fallen durch Planktonaktivität die größten organ. Stoffmengen an, daher sind hier die größten Methan-hydratvorkommen zu verzeichnen.

# Gashydrate

- Wasserstoffbrückenbindungen führen zu Käfigstrukturen.
- 3 unterschiedliche Kristallstrukturen von Gashydraten bekannt: S-I, S-II und S-H. S-I, S-II kristallisieren im kub. Kristallsystem, S-H hat hexagonale Struktur
- Struktur S-I die häufigste in der Natur vorkommende.

	S-I	S-II	S-H
$5^{12}$ 	2	16	3
$5^{12}6^2$ 	6	-	-
$5^{12}6^4$ 	-	8	-
$4^35^66^3$ 	-	-	2
$5^{12}6^8$ 	-	-	1

**Einheitszelle** = Packung aus Polyederkäfigen





# physikalische & chemische Grundlagen

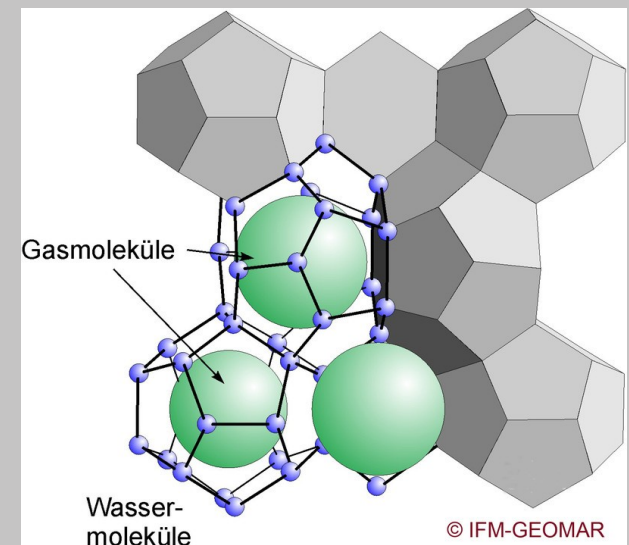
## Gashydrate

\* = Abschätzung der Struktur H aus geom. Modellen

Hydratstruktur	I		II		H		
	klein	groß	klein	groß	klein	mittel	groß
Polyederbeschreibung	$5^{12}$	$5^{12}6^2$	$5^{12}$	$5^{12}6^4$	$5^{12}$	$4^35^66^3$	$5^{12}6^8$
Käfiganzahl	2	6	16	8	3	2	1
ø Käfigradius (Å)	3,8	4,33	3,91	4,73	3,9*	4,06*	5,71*
Koordinationszahl	20	24	20	28	20	20	36
n H <sub>2</sub> O/Einheitszelle	46		136		34		

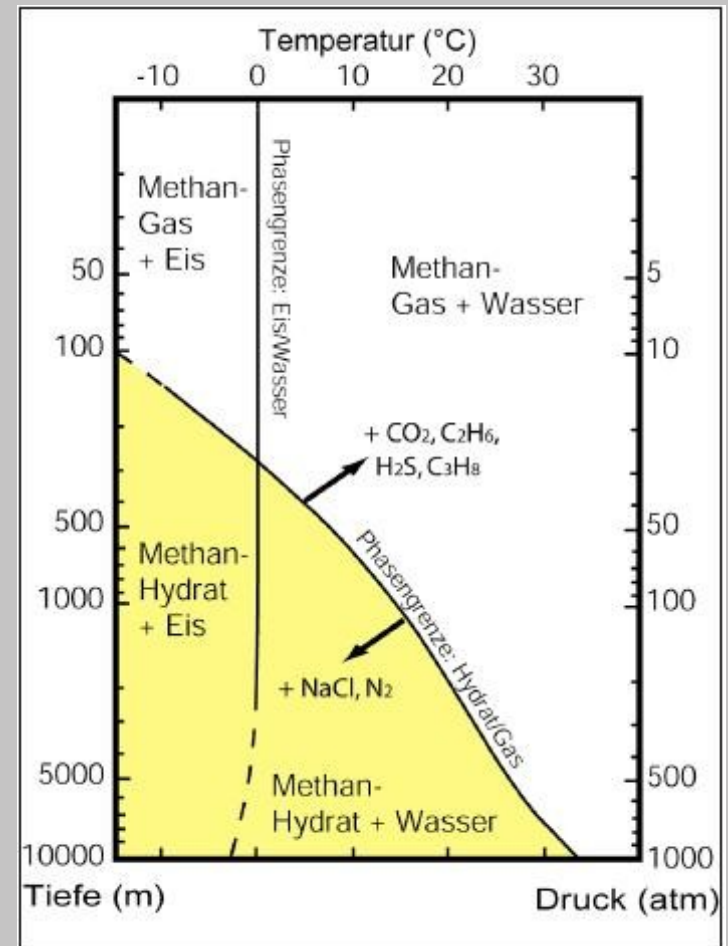
Bohrmann & Suess: Gashydrate der Meeresböden: Ein dynamischer Methanspeicher im Ozean

- Strukturtyp I kann Moleküle mit Durchmesser (3,8-4,3Å) einfangen < Propanmolekül (C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>), z.B. CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S. Pro Käfig jeweils Platz für 1 Gasmolekül.
- Struktur II nimmt Moleküle > Ethan (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>) und < Pentan (C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>) auf
- Struktur H besitzt einen Käfigtyp, der zum Aufbau sehr große Molekülverbindungen benötigt z.B. Methylcyclohexan (C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>)
- Käfige ohne Inhalt instabil!!!!



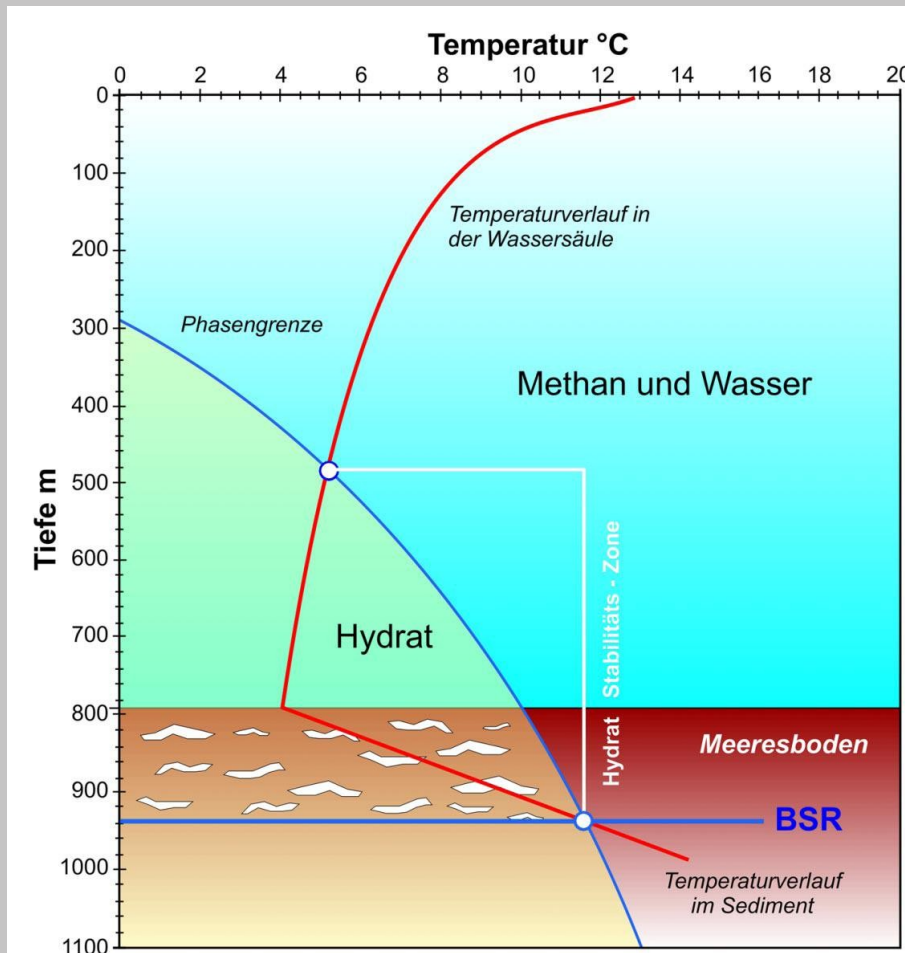
# Gashydrate

- Neben ausreichendem Wasser und Gasvorkommen sind Druck- und Temperatur-Bedingungen von entscheidender Bedeutung
- Phasengrenze, also Übergang Gas-Hydrat abhängig von eingebautem Gas und im Wasser gelösten Salzen.
- Aufgrund Stabilitätsbedingungen Vorkommens auf der Erde hauptsächlich in Meeressedimenten und arktischen Permafrostböden.



# physikalische & chemische Grundlagen

## Stabilitätsverhalten und Vorkommen von Methanhydrat im Ozean in Abhängigkeit von Druck und Temperatur

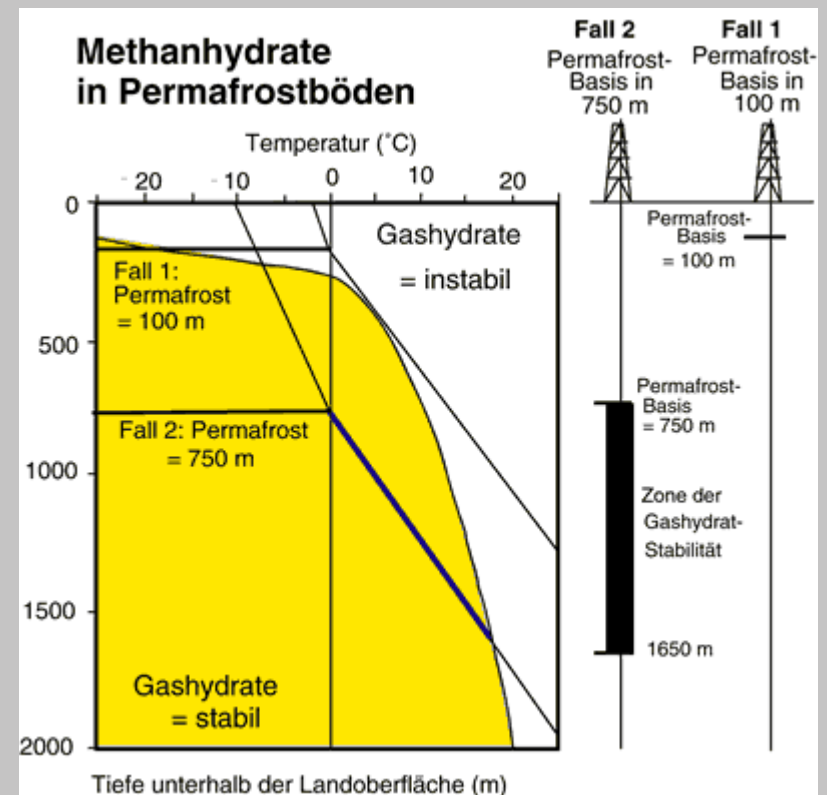


- Die blaue Kurve zeigt die Phasengrenze für reines Methanhydrat. Trennt das Hydrat von Methangas.
- Rote Linie: Temperaturverlauf mit der Wassertiefe.
- Beispiel aus dem Nordostpazifik: Beginn der Hydrat-Stabilitäts-Zone in 480 m Tiefe im Wasser und endet bei ca. 940 m Tiefe im Sediment.
- durchschn. Temperaturgradient  $3^{\circ}\text{C}/100\text{m}$  Sedimenttiefe
- Bisher an Ozeanrändern durch Bohrungen in bis 1100m Tiefe nachgewiesen worden

# physikalische & chemische Grundlagen

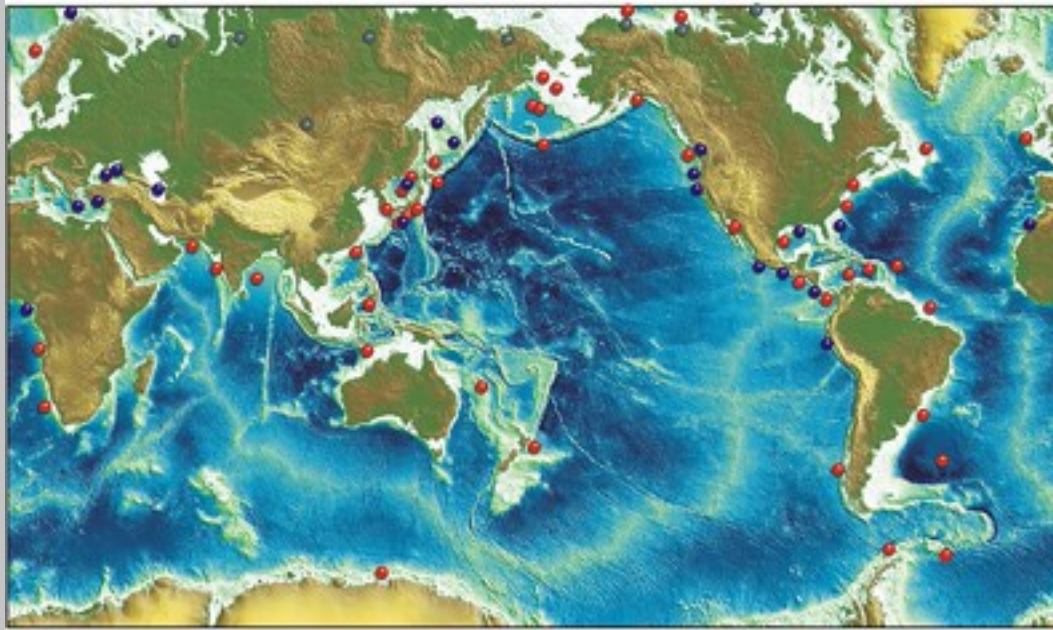
## Stabilitätsverhalten im Permafrost

- Permafrostgebiete haben geringere Temperatur-Gradienten:  $1,3^{\circ}\text{C}/100\text{m}$  innerhalb Permafrostzone und  $2^{\circ}\text{C}/100\text{m}$  unterhalb.
- Bei einer angenommenen Permafrostdicke von 750m ist eine Hydratschicht von 900m Ausdehnung zu erwarten
- Bei geringeren Permafroststärken liegt Hydrat in geringerer Tiefe vor
- Stabilitätsdiagramme sind theoretische Berechnungen!



# physikalische & chemische Grundlagen

## geographische Verteilung der Methanhydratvorkommen



[http://www.ifm-geomar.de/index.php?id=gh\\_vorkommen](http://www.ifm-geomar.de/index.php?id=gh_vorkommen)

Große Mengen von Gashydraten wurden bisher in den arktischen Permafrostgebieten (grüne Punkte) sowie an den unterseeischen Kontinentalhängen mit geophysikalischen Methoden (rote Punkte) oder durch direkte Probenentnahme (blaue Punkte) nachgewiesen.

# Klimawirksamkeit & Gefahren

# Klimawirksamkeit & Gefahren

## Methan als Treibhausgas

- Methan wirkt pro Molekül ca. 23 mal stärker als Treibhausgas als Kohlendioxid, bessere Absorptionsfähigkeit
- Bei rascher Destabilisierung werden Gashydrate zu wichtigen Einflussgrößen auf das Klima, aber die Zeitskalen sind noch wenig verstanden.
- In der Vergangenheit immer wieder größere Methanfreisetzungen gegeben.  
Vor 55 mio Jahren über Zeitraum von 20.000 Jahren ca. 1 GT Hydrat zerfallen und in Atmosphäre gelangt. Anstieg der Methankonzentration um ca. 25%.  
Daraufhin Klimaerwärmung um ca. 8 °C.  
Grund wahrscheinlich Änderung der Meeresströmungen im Atlantik.
- Verweilzeit in der Atmosphäre beträgt ca. 14 Jahre, Reaktion mit Sauerstoff zu Kohlendioxid und Wasser.
- Konzentration in der Atmosphäre hat sich von 1750 zu 2000 von 0,8 auf 1,75 ppm erhöht

# Klimawirksamkeit & Gefahren

## Methanhydrat an Kontinentalhängen

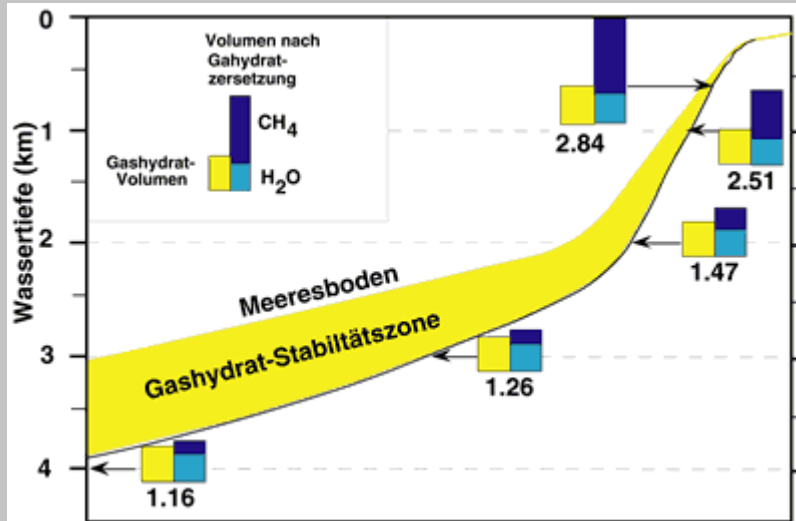
- Gashydrate wirken im Porenraum von unterseeischen Sedimenten wie Zement. Bewirken daher hohe Festigkeit und Stabilität des Meeresbodens.
- Werden durch Druck/Temperaturschwankungen die porenfüllenden Gashydrate zersetzt, folgt große Abnahme der Bodenfestigkeit und unterseeische Rutschungen könne die Folge sein.
- An allen Kontinentalrändern treten Rutschungen auf.
- Schwer Gashydratzersezungen als unmittelbaren Auslöser dafür zu identifizieren.
- Möglichkeit: An Abrisskanten Spuren von Gastransport erkennbar.

Am Meeresboden trichterförmige Vertiefungen  
Pockmarks oder Muschel/Bakterienfelder, die  
sich vom freiwerdenden Methan ernähren.





# Klimawirksamkeit & Gefahren

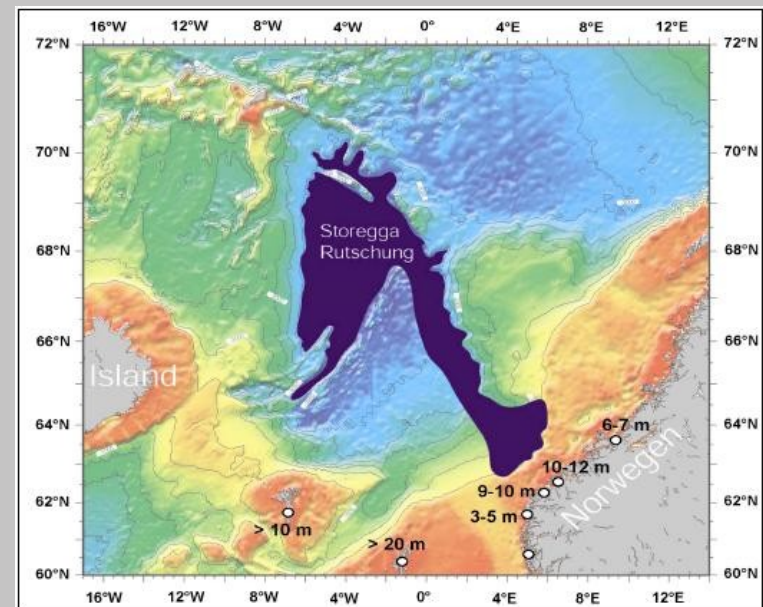


- Abnehmende Wassertiefe führt zu zunehmender Volumenausdehnung des Methangases bei Hydratzersetzung.
- In ca. 650m bei Zersetzung das Volumen an freiwerdendem Gas und Wasser fast dreimal so hoch wie das des Hydrates.
- Porendruck bei Zersetzung führt zu starker Abnahme der Festigkeit. Vergrößerter Porenraum zu hoher Deformierbarkeit.
- Weiterer Faktor können Gasblasen sein, die sich im Sediment gesammelt haben.

[http://www.ifm-geomar.de/index.php?id=gh\\_hangstabilitaet](http://www.ifm-geomar.de/index.php?id=gh_hangstabilitaet)

## Beispiel:

- Storegga-Rutschung am Kontinentalhang von Süd-Norwegen vor ca. 50.000 Jahren.
- Rutschmasse Gesamtvolumen: 5.600km<sup>3</sup>
- Flutwelle transportierte Meeresedimente bis in nach Schottland und in die Fjorde Norwegens.
- Folgen: 20m hohe Flutwellen auf den Shetlandinseln, 10m Flutwellen in Nord-Schottland.



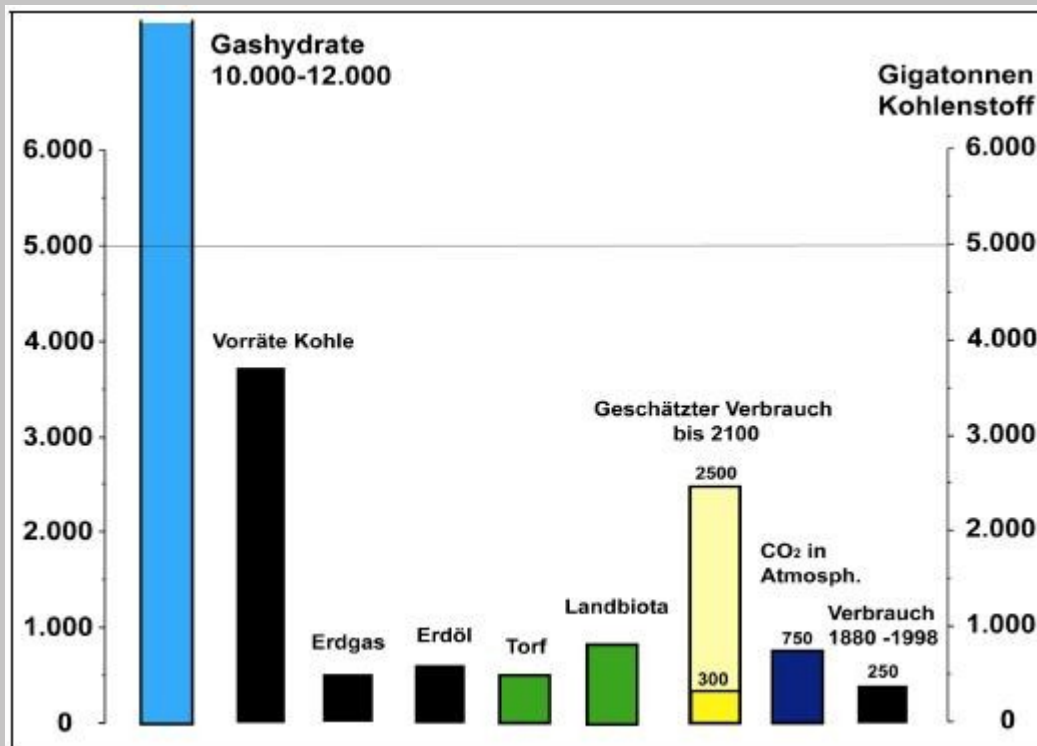
# Energiepotenzial

# Energiepotenzial

- Sofern ausreichend Sauerstoff vorhanden, Verbrennung zu Kohlendioxid & Wasser:



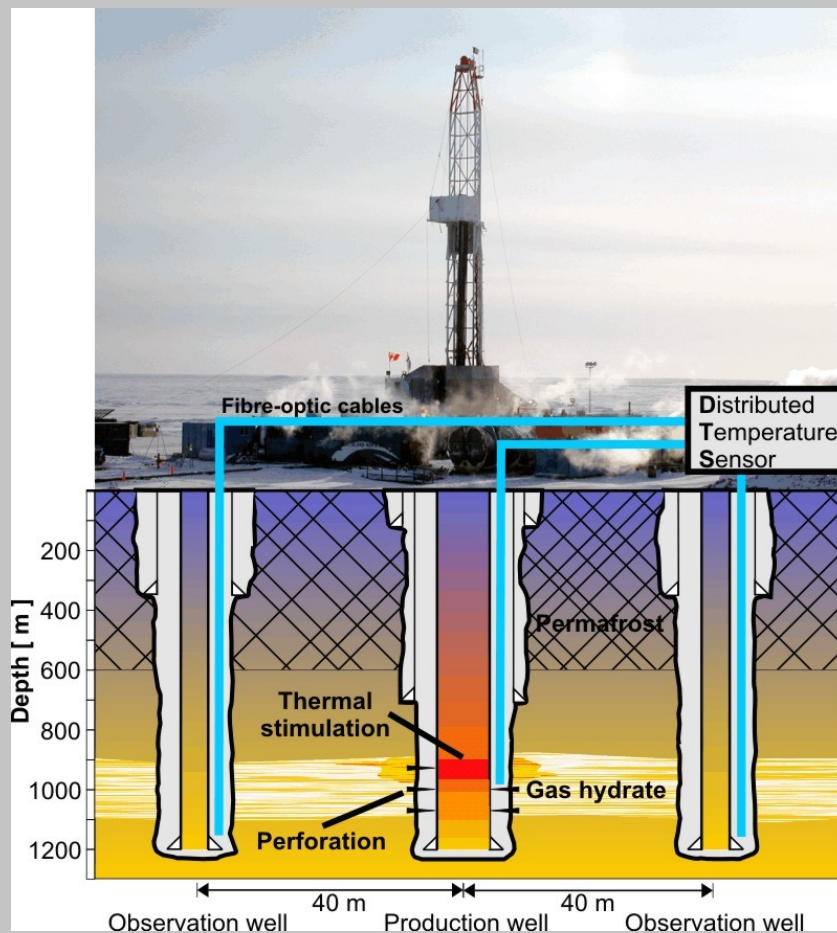
- ungenügende Sauerstoffzufuhr erzeugt Kohlenmonoxid und Ruß
- Erdgas besteht zu über 85% aus Methan, Biogas zu ca. 60%.
- Keine großen industriellen Veränderungen zur Energiegewinnung aus Methan notwendig.
- globale Kohlenstoffreserven in Form von Methanhydrat extrem groß.



- Möglicher Ersatz für bisherige Rohstoffquellen
- Entwicklung von umweltschonenden Fördermethoden notwendig.
- Förderung aus Permafrostböden scheint dabei die einfachste und mit geringerem Georisiko verbundene zu sein. Versuche in Sibirien.
- USA planen ab 2015 kommerziellen Abbau in US-Gewässern
- CO<sub>2</sub>-Problematik allerdings ungelöst!

# Energiepotenzial

## Forschungsbohrung Gasfeld Mallik, Nord-Kanada (2002)



- Ziel: thermische Daten über Methanhydratlager in Permafrostböden gewinnen
- Überprüfung der theoretisch berechneten Stabilitätsbedingungen
- Erwärmung des Methanhydrates in einer Produktionsbohrung und kontinuierliche Messung des Temperaturverlaufs in zwei Observationsbohrungen für eine Dauer von 60 Tagen.
- Destabilisierung von Methanhydrat unter kontrollierten Messbedingungen, dazu lokale Anhebung der Temperatur auf über 50°C. Gas aus Hydrat konnte erfolgreich produziert werden.
- Messergebnisse lieferten Aufschluss über das seismische Verhalten unter Produktionsbedingungen
- Kalibrierung numerischer Simulationsprogramme

# Zusammenfassung

## Zusammenfassung

- Methanhydrat als eisähnliche Verbindung zwischen Methan und Wasser
- Anzutreffen ab ca. 400m Wassertiefe und im arktischen Permafrostboden
- Methan größere Auswirkungen auf Treibhauseffekt als CO<sub>2</sub>
- Kontinentalhänge von Gashydratstabilität abhängig
- Stellt großen Vorrat an Rohstoffen bereit
- Zur Zeit noch keine konkreten Abbauprojekte aber erste Versuchsmessungen

## Quellen

- <http://www.ifm-geomar.de/index.php?id=gashydrate>
- <http://www.sfv.de/lokal/mails/wvf/methanhy.htm>
- <http://de.wikipedia.org/wiki/Methanhydrat>
- Bohrmann & Suess: „Gashydrate der Meeresböden: Ein dynamischer Methanspeicher im Ozean“
- <http://www.gfz-potsdam.de/pb5/pb52/projects/Mallik/projektbeschreibung.html>

Die Bundesregierung hat kürzlich beschlossen, zwar die Erforschung, nicht aber den Abbau von Methanhydrat finanziell zu unterstützen. (2002)

## Interessantes

- **„Was ist Methanhydrat“, aus der Fernsehsendung Alpha Centauri:  
<http://www.br-online.de/br-alpha/alpha-centauri>**
- **Buch „Der Schwarm“ von Frank Schätzing**



Ende

# Danke für Ihre Aufmerksamkeit

