

(19)



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11)

**EP 1 652 906 A1**

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:  
**03.05.2006 Patentblatt 2006/18**

(51) Int Cl.:  
**C10L 3/06** <sup>(2006.01)</sup>  
**F17C 11/00** <sup>(2006.01)</sup>  
**C10L 3/10** <sup>(2006.01)</sup>  
**F25C 1/00** <sup>(2006.01)</sup>

(21) Anmeldenummer: **05023230.5**

(22) Anmeldetag: **25.10.2005**

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR  
HU IE IS IT LI LT LU LV MC NL PL PT RO SE SI  
SK TR**  
Benannte Erstreckungsstaaten:  
**AL BA HR MK YU**

(72) Erfinder: **Bonso, Bernd**  
**12555 Berlin (DE)**

(74) Vertreter: **Rohmann, Michael et al**  
**Patentanwälte**  
**Andrejewski, Honke & Sozien**  
**Theaterplatz 3,**  
**Postfach 10 02 54**  
**45127 Essen (DE)**

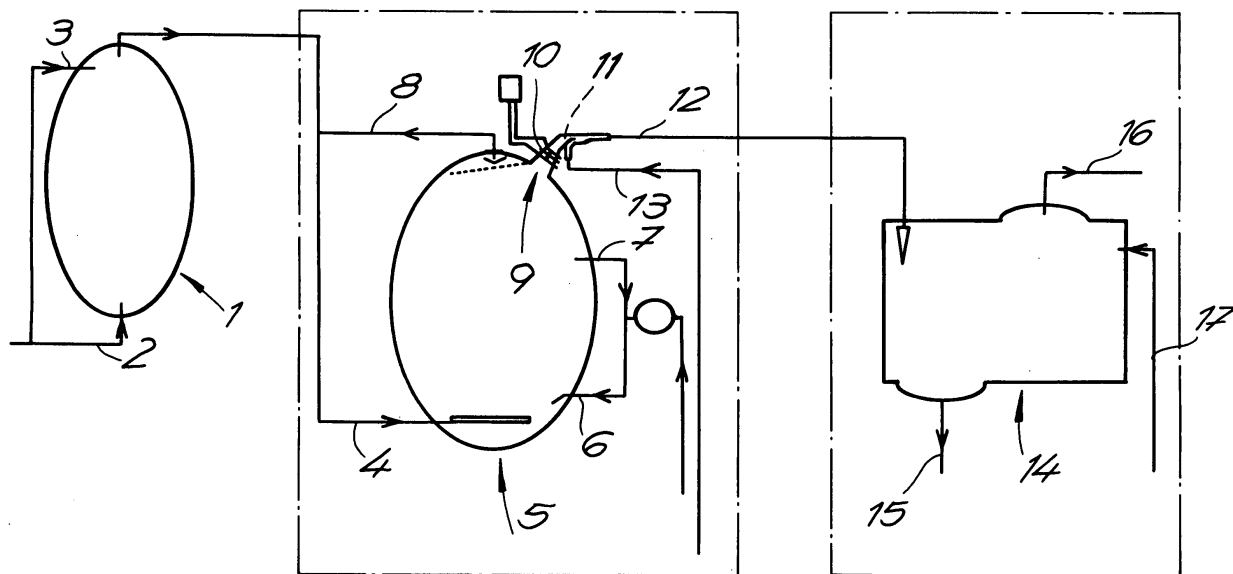
(30) Priorität: **01.11.2004 DE 102004053627**

(71) Anmelder: **Bonso, Bernd**  
**12555 Berlin (DE)**

### (54) Verfahren zur Erzeugung von Gasclathraten

(57) Verfahren zur Erzeugung von Gasclathraten, wobei zumindest ein für die Clathratbildung erforderliches Reaktionsgas und zumindest eine für die Clathratbildung erforderliche Reaktionsflüssigkeit in einen Reaktionsbehälter eingeleitet werden. In dem Reaktionsbehälter werden die Bedingungen mit der Maßgabe eingestellt, dass eine Clathratbildung erfolgt. Fernerhin werden die Bedingungen in dem Reaktionsbehälter mit der

Maßgabe eingestellt, dass sich in einem Auslaufbereich des Reaktionsbehälters clathrathaltiges Eis bildet, das den Auslaufbereich reaktionsbehälterseitig verschließt. Das clathrathaltige Eis wird mit zumindest einer Zerkleinerungsvorrichtung in Eisstücke zerkleinert und die clathrathaltigen Eisstücke werden über eine an den Auslaufbereich angeschlossene Transportleitung abtransportiert.



EP 1 652 906 A1

## Beschreibung

**[0001]** Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Erzeugung von Gasclathraten, wobei zumindest ein für die Clathratbildung erforderliches Reaktionsgas und zumindest eine für die Clathratbildung erforderliche Reaktionsflüssigkeit in einen Reaktionsbehälter eingeleitet werden und wobei in dem Reaktionsbehälter die Bedingungen mit der Maßgabe eingestellt werden, dass eine Clathratbildung aus dem Reaktionsgas und aus der Reaktionsflüssigkeit erfolgt.

- Die Herstellung von Gasclathraten bzw. Gashydraten ist grundsätzlich bekannt. Dabei werden insbesondere kohlenwasserstoffhaltige Gase, beispielsweise Methan oder aber Wasserstoff in Form von Clathraten bzw. Hydraten gebunden. Auf diese Weise können die Gase auf wenig voluminöse und relativ problemlos handhabbare Weise gespeichert werden. Die Gase, beispielsweise Erdgas können so vor allem als Energieträger gespeichert werden und im Vergleich zum freien gasförmigen Zustand einfach und problemlos transportiert werden.

**[0002]** Verfahren zur Herstellung von Gasclathraten der eingangs beschriebenen Art sind aus der Praxis grundsätzlich bekannt. Diese Verfahren bzw. die zugeordneten Vorrichtungen sind aber in der Regel sehr aufwändig und lassen insbesondere im Hinblick auf ihre Effektivität und im Hinblick auf die Clathratausbeute zu wünschen übrig. Vor allem die Herstellungsgeschwindigkeit der Clathrate ist bei den bekannten Verfahren oftmals unbefriedigend gering. Viele der bekannten Verfahren können nur diskontinuierlich durchgeführt werden, so dass auch deshalb die Clathratausbeute in der Zeiteinheit zu wünschen übrig lässt.

**[0003]** Demgegenüber liegt der Erfindung das technische Problem zu Grunde, ein Verfahren der eingangs genannten Art anzugeben, mit dem auf wenig aufwändige und effektive Weise Clathrate mit hoher Ausbeute und mit hoher Herstellungsgeschwindigkeit erzeugt werden können. Der Erfindung liegt vor allem auch das technische Problem zu Grunde, ein Verfahren anzugeben, das kontinuierlich durchgeführt werden kann.

**[0004]** Zur Lösung dieses technischen Problems lehrt die Erfindung ein Verfahren zur Erzeugung von Gasclathraten, wobei zumindest ein für die Clathratbildung erforderliches Reaktionsgas und zumindest eine für die Clathratbildung erforderliche Reaktionsflüssigkeit in einen Reaktionsbehälter eingeleitet werden, wobei in dem Reaktionsbehälter die Bedingungen mit der Maßgabe eingestellt werden, dass eine Clathratbildung aus dem Reaktionsgas und aus der Reaktionsflüssigkeit erfolgt,

wobei fernerhin die Bedingungen in dem Reaktionsbehälter mit der Maßgabe eingestellt werden, dass sich in einem Auslaufbereich des Reaktionsbehälters clathrathaltiges Eis bildet, das den Auslaufbereich reaktionsbehälterseitig verschließt,

wobei das clathrathaltige Eis mit zumindest einer Zerkleinerungsvorrichtung in Eisstücke zerkleinert wird und

wobei die clathrathaltigen Eisstücke über eine an den Auslaufbereich angeschlossene Transportleitung abtransportiert werden.

**[0005]** Vorzugsweise werden mit dem erfindungsgemäßen Verfahren Gasclathrate von kohlenwasserstoffhaltigen Gasen (beispielsweise Methan) oder von Wasserstoff als Reaktionsgas gebildet. Besonders bevorzugt ist im Rahmen der Erfindung die Herstellung von Gashydraten, zu deren Erzeugung Wasser als Reaktionsflüssigkeit eingesetzt wird. Es liegt vor allem auch im Rahmen der Erfindung, dass Gasclathrate bzw. Gashydrate von Naturgasen bzw. von Ergas gebildet werden.

**[0006]** Das erfindungsgemäße Verfahren wird nach sehr bevorzugter Ausführungsform kontinuierlich durchgeführt, das heißt, dass Reaktionsgas und/oder Reaktionsflüssigkeit dem Reaktionsbehälter kontinuierlich zugeführt werden und dass clathrathaltige Eisstücke kontinuierlich erzeugt und abtransportiert werden. Es ist aber nicht zwingend erforderlich das erfindungsgemäße Verfahren kontinuierlich durchzuführen. Nach einer Ausführungsform der Erfindung kann das Verfahren auch mit einer periodischen Zufuhr von Reaktionsgas und/oder Reaktionsflüssigkeit und/oder mit einem periodischen Abtransport von clathrathaltigen Eisstücken durchgeführt werden. Clathrathaltige Eisstücke meint im Rahmen der Erfindung insbesondere Eisstücke, die vollständig aus dem Gasclathrat bestehen oder zumindest im Wesentlichen aus dem Gasclathrat bestehen.

**[0007]** Eine besonders bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ist dadurch gekennzeichnet, dass das für die Clathratbildung eingesetzte Reaktionsgas vor seiner Einleitung in den Reaktionsbehälter gereinigt und komprimiert wird. Diese Verfahrensweise hat sich insbesondere für eine kontinuierliche Clathraterzeugung bewährt. Eine solche gleichzeitige Reinigung und Komprimierung eines Reaktionsgases ist in EP 1 329 253 A1 offenbart. Danach wird im Rahmen der Erfindung vorzugsweise gearbeitet. Dabei wird zweckmäßigerweise die Reinigung und Komprimierung (Kompression) des Reaktionsgases in zumindest einem Reinigungs-/Verdichtungsbehälter durchgeführt, indem eine Reinigungsflüssigkeit in den mit dem Reaktionsgas gefüllten Reinigungs-/Verdichtungsbehälter eingeführt wird, so dass das Reaktionsgas zum einen gereinigt wird und zum anderen aufgrund der Füllung des Reinigungs-/Verdichtungsbehälters komprimiert wird. Im Rahmen dieser erfindungsgemäßen Maßnahmen findet zweckmäßigerweise eine gleichzeitige Reinigung und Kompression des Reaktionsgases in einem einzigen Reinigungs-/Verdichtungsbehälter statt. Es liegt dabei im Rahmen der Erfindung, mehrere solcher Behälter zu kombinieren bzw. hintereinander zu schalten. Vorzugsweise wird bei der Reinigung und Komprimierung des Reaktionsgases wie folgt gearbeitet: Das Reaktionsgas wird zunächst zweckmäßigerweise in den mit der Reinigungsflüssigkeit gefüllten Reinigungs-/Verdichtungsbehälter bevorzugt von unten eingeführt. Dabei wird vorzugsweise darauf geachtet, dass das Reaktionsgas beim

Einführen in die Reinigungsflüssigkeit eine möglichst kleine Bläschengröße aufweist, so dass eine große Kontaktfläche gegeben ist. Auf diese Weise wird das Reaktionsgas mit Hilfe der Reinigungsflüssigkeit gereinigt. Dabei wird Reinigungsflüssigkeit aus dem Reinigungs-Nerdichtungsbehälter verdrängt und beispielsweise in einen Vorratsbehälter überführt. In einem zweiten Schritt wird anschließend die Reinigungsflüssigkeit in den mit dem Reaktionsgas gefüllten Reinigungs-Nerdichtungsbehälter eingeleitet und zwar vorzugsweise eingedüst bzw. eingesprüht, wozu zweckmäßigerweise ein entsprechender Sprühkopf bzw. eine entsprechende Sprühdüse im oberen Bereich des Reinigungs-Nerdichtungsbehälters vorgesehen ist. Dadurch erfolgt dann eine effektive Endreinigung des Reaktionsgases und zugleich wird der Reinigungs-Nerdichtungsbehälter mit der Reinigungsflüssigkeit gefüllt, so dass das Reaktionsgas komprimiert wird.

**[0008]** Zweckmäßigerweise wird im Rahmen der vorstehend beschriebenen Reinigung eine Reinigungsflüssigkeit verwendet, die nur geringe Mengen des zu reinigenden Reaktionsgases unter den Bedingungen im Reinigungs-Nerdichtungsbehälter aufnimmt. Bei der Reinigungsflüssigkeit kann es sich beispielsweise um ein Glykol handeln, das insbesondere nur geringe Mengen Methan unter den genannten Bedingungen aufnimmt. Andererseits wird die Reinigungsflüssigkeit mit der Maßgabe gewählt, dass sie andere Verunreinigungen in dem Reaktionsgas, beispielsweise Kohlendioxid oder Wasser leicht aufnimmt.

**[0009]** Das vorzugsweise auf die vorstehend beschriebene Weise gereinigte und komprimierte Reaktionsgas wird dann unter Druck in den zumindest teilweise mit der Reaktionsflüssigkeit gefüllten Reaktionsbehälter eingeleitet. Die Einleitung erfolgt zweckmäßigerweise über ein entsprechendes Ventil. Es liegt im Rahmen der Erfindung, dass das Reaktionsgas unter dem im Reinigungs-/Verdichtungsbehälter eingestellten Vordruck in den Reaktionsbehälter eingeleitet wird. Auch bei der Einleitung in den Reaktionsbehälter wird vorzugsweise darauf geachtet, dass das Reaktionsgas mit möglichst kleiner Bläschengröße in die Reaktionsflüssigkeit eintritt, damit eine möglichst große Kontaktfläche gegeben ist. Gemäß einer Ausführungsform befindet sich in dem Reaktionsbehälter zumindest eine Mischvorrichtung für eine effektive Durchmischung von Reaktionsflüssigkeit und Reaktionsgas. - Erfindungsgemäß werden die Bedingungen im Reaktionsbehälter so eingestellt, dass eine Clathratbildung erfolgt. Einstellung der Bedingungen meint insbesondere Einstellung des Druckes und/oder der Temperatur und/oder der Konzentrationen der Reaktionspartner.

**[0010]** Es liegt weiterhin im Rahmen der Erfindung, dass die Reaktionsflüssigkeit zur Einstellung der Bedingungen im Reaktionsbehälter kontinuierlich oder periodisch in den Reaktionsbehälter eingeleitet wird und/oder kontinuierlich oder periodisch aus dem Reaktionsbehälter abgezogen wird. Mit Hilfe der Reaktionsflüssig-

keit erfolgt insbesondere die erforderliche Druckeinstellung zur Clathratbildung. Bei der Reaktionsflüssigkeit handelt es sich im Falle der Herstellung von Gashydraten um Wasser. So wird beispielsweise Wasser zur Herstellung von Methanhydrat als Reaktionsflüssigkeit eingesetzt. Es liegt im Rahmen der Erfindung, dass für eine effektive Clathratbildung die Dichte und/oder die Adsorptionsfähigkeit und/oder die Absorptionsfähigkeit der Reaktionsflüssigkeit durch Zugabe von Salzen beeinflusst bzw. gesteuert wird.

**[0011]** Es liegt im Rahmen der Erfindung, dass die Bildung des clathrathaltigen Eises durch Einstellung der Bedingungen, insbesondere durch Einstellung des Druckes und/oder der Temperatur im Reaktionsbehälter herbeigeführt oder gefördert wird. Das Clathrat kann sich dann aufgrund seiner Dichte im Auslaufbereich in Form von Eis sammeln. Nach besonders bevorzugter Ausführungsform der Erfindung erfolgt die Bildung des clathrathaltigen Eises mit zumindest einer im Auslaufbereich angeordneten Kühleinrichtung bzw. wird die Bildung des clathrathaltigen Eises im Auslaufbereich mit dieser zumindest einen Kühleinrichtung gefördert. Zur Bildung des clathrathaltigen Eises tragen nach bevorzugter Ausführungsform der Erfindung beide Maßnahmen, das heißt Kühleinrichtung und Einstellung der Bedingungen bei. Wie oben bereits dargelegt, besteht das clathrathaltige Eis vorzugsweise vollständig oder im Wesentlichen aus dem Gasclathrat. Es liegt weiterhin im Rahmen der Erfindung, dass das clathrathaltige Eis in Form eines Eispropfens in den Auslaufbereich unter dem im Reaktionsbehälter herrschenden Druck gedrückt wird. Diese Ausbildung des Eispropfens trägt besonders effektiv zur Lösung des erfindungsgemäßen Problems bei. Mit Hilfe des Eispropfens können die für die Clathratbildung erforderlichen Bedingungen im Reaktionsbehälter, das heißt insbesondere Druck und/oder Temperatur in einfacher und effektiver Weise aufrechterhalten werden.

**[0012]** Der Auslaufbereich wird zweckmäßigerweise durch zumindest einen an den Reaktionsbehälter angeschlossenen Auslaufstutzen gebildet. Es liegt im Rahmen der Erfindung, dass der Auslaufbereich bzw. der Auslaufstutzen im oberen Teil bzw. am Kopf des Reaktionsbehälters angeordnet ist.

**[0013]** Zweckmäßigerweise findet eine Zerkleinerung des Eises bzw. des Eispropfens mit der zumindest einen Zerkleinerungsvorrichtung im transportleistungsseitigen Bereich des Auslaufbereiches statt. Bei der Zerkleinerungsvorrichtung kann es sich einerseits um eine aktive, das heißt um eine durch einen Motor oder dergleichen angetriebene Zerkleinerungsvorrichtung handeln. Die Zerkleinerungsvorrichtung kann aber auch eine passive, das heißt nicht angetriebene Zerkleinerungsvorrichtung sein, die beispielsweise aus Schneideinrichtungen besteht. Aktive und passive Zerkleinerungsvorrichtungen können auch kombiniert sein. Nach sehr bevorzugter Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird eine Transportflüssigkeit zugeführt, die zum Transport der transportfähigen bzw. pumpfähigen Eisstücke

durch die Transportleitung dient. Zweckmäßigerweise wird diese Transportflüssigkeit im reaktionsbehälterabgewandten bzw. transportleitungsseitigen Bereich des Auslaufbereiches und/oder am Anfang der Transportleitung zugeführt. Entsprechend einer erfindungsgemäßen Ausführungsform kann die Transportflüssigkeit zumindest zum Teil aus der Reaktionsflüssigkeit bestehen. Wenn also beispielsweise Wasser zur Gashydratbildung als Reaktionsflüssigkeit eingesetzt wird, kann auch die Transportflüssigkeit zumindest zum Teil oder vollständig aus Wasser bestehen. Es liegt auch im Rahmen der Erfindung, dass zumindest ein Teil der Transportflüssigkeit aus einer Flüssigkeit zur Energieerzeugung, insbesondere aus einem flüssigen Treibstoff, beispielsweise aus Benzin besteht. Dann kann sowohl das in den Clathraten gespeicherte Gas als auch die Transportflüssigkeit zur Energieerzeugung eingesetzt werden. So kann beispielsweise Methanclathrat mit Benzin als Transportflüssigkeit versetzt werden und sowohl das in dem Clathrat gespeicherte Methan als auch das Benzin kann zur Energieerzeugung genutzt werden und beispielsweise einem entsprechenden Motor zugeleitet werden. Durch Auswahl einer speziellen Transportflüssigkeit ist also die gleichzeitige Speicherung des Gases im Clathrat und einer Brennstoffflüssigkeit, beispielsweise für Fahrzeugmotoren möglich. - Zweckmäßigerweise weist die Transportleitung zumindest eine Pumpe zur Förderung der Eisstücke bzw. der Transportflüssigkeit auf.

**[0014]** Es liegt im Rahmen der Erfindung, dass die Transportflüssigkeit mit den mitgeführten Eisstücken in einen Transport- und/oder Lagerbehälter eingeführt wird und dass zumindest ein Teil der Transportflüssigkeit aus diesem Transport- und/oder Lagerbehälter abgezogen wird. Durch das Abziehen der in den Behälter eingeleiteten Transportflüssigkeit wird eine vorteilhafte Volumenausnutzung des Behälters für das Gasclathrat erzielt. Zweckmäßigerweise wird Transportflüssigkeit mit Eisstücken in den Behälter eingeführt und gleichzeitig wird überschüssige Transportflüssigkeit aus dem Transport- und/oder Lagerbehälter abgezogen. - Es liegt weiterhin im Rahmen der Erfindung, dass zumindest ein Teil der aus dem Transport- und/oder Lagerbehälter abgezogenen Transportflüssigkeit wieder für den Transport der Eisstücke durch die Transportleitung zurückgeführt wird. Insoweit wird also ein entsprechender Kreislauf der Transportflüssigkeit verwirklicht. Dazu wird die aus dem Transport- und/oder Lagerbehälter abgezogene Transportflüssigkeit zweckmäßigerweise clathratfrei gefiltert.

**[0015]** Der Erfindung liegt die Erkenntnis zu Grunde, dass mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens eine sehr effektive und zugleich wenig aufwändige Herstellung von Gasclathraten bzw. Gashydraten möglich ist. Zu betonen ist insbesondere, dass das erfindungsgemäße Verfahren eine vorteilhafte hohe Clathratausbeute zulässt und sich insbesondere durch eine hohe Herstellungsgeschwindigkeit für Gasclathrate auszeichnet. Hervorzuheben ist weiterhin, dass das erfindungsgemäße Verfahren auf vorteilhafte Weise kontinuierlich durchge-

führt werden kann und dass insbesondere bei kontinuierlicher Verfahrensweise eine sehr hohe Herstellungsgeschwindigkeit mit hoher Clathratausbeute möglich ist. Weiterhin ist darauf hinzuweisen, dass das erfindungsgemäße Verfahren bzw. eine Vorrichtung für das erfindungsgemäße Verfahren sehr funktionssicher und störungsfrei arbeitet. Eine solche Vorrichtung kann außerdem auf relativ einfache, wenig aufwändige und kostengünstige Weise realisiert werden.

**[0016]** Nachfolgend wird die Erfindung anhand einer lediglich ein Ausführungsbeispiel darstellenden Zeichnung näher erläutert. Die einzige Figur zeigt eine erfindungsgemäße Vorrichtung zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens in schematischer Darstellung.

**[0017]** Die Figur zeigt zunächst einen Reinigungs-Nerdichtungsbehälter 1 zur gleichzeitigen Reinigung und Komprimierung eines Reaktionsgases. Bei dem Reaktionsgas mag es sich um ein kohlenwasserstoffhaltiges Gas, beispielsweise um Methan handeln. Der Reinigungs-/Verdichtungsbehälter ist zunächst mit einer Reinigungsflüssigkeit, beispielsweise mit einem Glykol gefüllt. Das Reaktionsgas wird dann über die Zuleitung 2 von unten in den Reinigungs-Nerdichtungsbehälter 1 eingeführt. Dabei wird zweckmäßigerweise dafür Sorge getragen, dass das Reaktionsgas mit einer möglichst kleinen Bläschengröße durch die Reinigungsflüssigkeit geleitet wird, damit eine möglichst große Kontaktfläche resultiert. Auf diese Weise wird das Reaktionsgas mit Hilfe der Reinigungsflüssigkeit gereinigt. Die Reinigungsflüssigkeit wird dabei in nicht näher dargestellter Weise aus dem Reinigungs-/Verdichtungsbehälter verdrängt. Anschließend ist der Reinigungs-/Verdichtungsbehälter 1 mit dem Reaktionsgas gefüllt. Dann wird Reinigungsflüssigkeit über die Zuführungsleitung 3 wieder in den Reinigungs-/Verdichtungsbehälter 1 eingeführt und dabei zweckmäßigerweise von oben eingedüst. Auf diese Weise wird das Reaktionsgas mit der Reinigungsflüssigkeit weiter gereinigt. Durch die Füllung des Reinigungs-/Verdichtungsbehälters mit der Reinigungsflüssigkeit wird das Reaktionsgas komprimiert.

**[0018]** Das auf diese Weise vorverdichtete bzw. komprimierte Reaktionsgas wird dann aus dem Reinigungs-/Verdichtungsbehälter 1 über die Einspeiseleitung 4 unter dem Vordruck in den mit Reaktionsflüssigkeit gefüllten Reaktionsbehälter 5 eingespeist. Das Reaktionsgas wird dabei von unten durch die Reaktionsflüssigkeit eingeführt. Zweckmäßigerweise wird auch hier dafür Sorge getragen, dass das eingespeiste Reaktionsgas mit kleiner Bläschengröße in die Reaktionsflüssigkeit eintritt, um eine möglichst große Kontaktfläche zu gewährleisten. In dem Reaktionsbehälter 5 sind die Bedingungen, das heißt, insbesondere der Druck und die Temperatur so eingestellt, dass sich aus dem Reaktionsgas und der Reaktionsflüssigkeit ein Gasclathrat bildet. Über die Einführungsleitung 6 wird weitere Reaktionsflüssigkeit in den Reaktionsbehälter 5 eingeführt. Überschüssige Reaktionsflüssigkeit kann bei Bedarf über die Abführungs-

leitung 7 aus dem Reaktionsbehälter 5 entfernt werden. Überschüssiges Reaktionsgas kann bei Bedarf über die Abzugsleitung 8 aus dem Reaktionsbehälter 5 abgezogen werden. Nach besonders bevorzugter Ausführungsform der Erfindung wird Reaktionsgas durch die Einspeiseleitung 4 und wird Reaktionsflüssigkeit durch die Einführungsleitung 6 kontinuierlich zugeführt und zweckmäßigerweise wird auch das gebildete Gasclathrat kontinuierlich aus dem Reaktionsbehälter 5 abgeführt.

**[0019]** Zur Abführung des gebildeten Gasclathrates ist im oberen Bereich des Reaktionsbehälters 5 ein Auslaufstutzen 9 vorgesehen. An diesen Auslaufstutzen 9 ist im Ausführungsbeispiel nach der Figur eine Kühleinrichtung 10 angeschlossen, mit der clathrathaltiges Eis im Bereich des Auslaufstutzens 9 erzeugbar ist. Dieses clathrathaltige Eis verschleißt vorzugsweise als Eispfropfen den Auslaufstutzen 9 während der Bildung des Clathrates im Reaktionsbehälter 5. Der Eispfropfen wird gleichsam unter dem Druck im Reaktionsbehälter 5 in den Auslaufstutzen 9 hereingedrückt. Durch diesen Verschluss des Auslaufstutzens 9 mit dem Eispfropfen können die Bedingungen im Reaktionsbehälter 5, insbesondere der Druck im Reaktionsbehälter 5 sehr präzise eingestellt werden und auf diese Weise wird eine effektive Clathratbildung mit hoher Ausbeute erreicht.

**[0020]** In Auslaufrichtung hinter der Kühleinrichtung 10 des Auslaufstutzens 9 ist zweckmäßigerweise eine in der Figur nicht näher dargestellte Zerkleinerungsvorrichtung 11 angeordnet, mit der das clathrathaltige Eis hinter der Kühleinrichtung 10 und vor einer Transportleitung 12 und/oder im vorderen Bereich der Transportleitung 12 in transportfähige Eisstücke zerkleinert wird. Die transportfähigen Eisstücke werden dann über die Transportleitung 12 abtransportiert.

**[0021]** Für den Abtransport der transportfähigen Eisstücke wird vorzugsweise und im Ausführungsbeispiel eine Transportflüssigkeit über eine Zuführungsleitung 13 zugeführt. Die Transportflüssigkeit wird dabei zweckmäßigerweise im transportleitungsseitigen Bereich des Auslaufstutzens 9 und/oder im Anfangsbereich der Transportleitung 12 zugeführt. Im Ausführungsbeispiel gemäß der Figur wird die Transportflüssigkeit im transportleitungsseitigen Bereich des Auslaufstutzens 9 zugeführt. Die Eisstücke können dann mit der Transportflüssigkeit durch die Transportleitung 12 problemlos abtransportiert werden. Es liegt im Rahmen der Erfindung, dass hier ein kontinuierlicher Abtransport der Eisstücke mit der Transportflüssigkeit stattfindet.

**[0022]** Die Eisstücke werden dann mit Hilfe der Transportflüssigkeit über die Transportleitung 12 einem Transport- und/oder Lagerbehälter 14 zugeführt. Die im Transport- und/oder Lagerbehälter 14 vorhandene Transportflüssigkeit kann gleichzeitig über die Abführungsleitung 15 abgeführt werden und vorzugsweise vollständig der Zuführungsleitung 13 wieder zugeführt werden. Durch die Abführung der Transportflüssigkeit aus dem Transport- und/oder Lagerbehälter 14 ergibt sich eine sehr volumensparende Lagerung des Gasclathrates in dem

Transport- und/oder Lagerbehälter 14. Wenn im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens beispielsweise Methanhydrat hergestellt wird und als Transportflüssigkeit Wasser benutzt wird, kann das Methanhydrat in dem Transport- und/oder Lagerbehälter im Wasser schwimmen und das Wasser kann als Transportflüssigkeit auf einfache Weise über die Abführungsleitung 15 abgeführt werden.

**[0023]** Es ist im Übrigen darauf hinzuweisen, dass der Transport eines erfindungsgemäß erzeugten Gasclathrates mit Hilfe der Transportflüssigkeit wesentlich sicherer ist als der Transport des jeweiligen Gases unter Druck in herkömmlichen Leitungen. Das in Form des Gasclathrates gleichsam gespeicherte Gas kann in einer wesentlich größeren Menge in der gleichen Zeiteinheit durch die gleiche Rohrleitung geführt werden.

**[0024]** Das in dem Transport- und/oder Lagerbehälter 14 aufgenommene Gasclathrat kann insbesondere durch Erwärmung wieder in das jeweilige Gas umgewandelt werden und dieses Gas kann dann über die Abzugsleitung 16 aus dem Transport- und/oder Lagerbehälter abgezogen und seinem Verwendungszweck zugeführt werden. Über die Einspeiseleitung 17 kann dabei Transportflüssigkeit in den Transport- und/oder Lagerbehälter 14 eingeführt werden, um insbesondere den Abgabedruck des entstehenden Gases einzustellen. Außerdem kann durch Einbringen von Transportflüssigkeit über die Einspeiseleitung 17 ein Eindringen von unerwünschten Gasen in den Transport- und/oder Lagerbehälter 14 verhindert werden.

**[0025]** Wie weiter oben bereits angedeutet, kann als Transportflüssigkeit insbesondere eine Flüssigkeit eingesetzt werden, die zur Energieerzeugung genutzt werden kann. Gemäß einer Ausführungsform wird das Gasclathrat mit einer Brennstoffflüssigkeit als Transportflüssigkeit transportiert bzw. in den Transport- und/oder Lagerbehälter 14 eingeführt. So kann beispielsweise Methanclathrat mit Benzin als Transportflüssigkeit transportiert werden. In dem Transport- und/oder Lagerbehälter 14 kann dann zunächst das Methan, beispielsweise durch Erwärmung, entwickelt werden und insbesondere in einem Motor genutzt bzw. verbraucht werden. Anschließend kann dann die Transportflüssigkeit Benzin aus dem Transport- und/oder Lagerbehälter 14 dem Motor zur Nutzung bzw. zum Verbrauch zugeführt werden. Durch diese erfindungsgemäße Verfahrensvariante ist die gleichzeitige Speicherung von Gas und Brennstoffflüssigkeit in dem Transport- und/oder Lagerbehälter 14 möglich. Es liegt in diesem Zusammenhang auch im Rahmen der Erfindung, ein Wasserstoffclathrat mit verflüssigtem Erdgas als Transportflüssigkeit zu transportieren bzw. in den Transport- und/oder Lagerbehälter 14 einzuführen. Bei dieser Ausführungsform kann Energie sowohl aus dem als Clathrat gespeicherten Wasserstoff als auch aus dem Ergas erzeugt werden.

**[0026]** Es wurde oben bereits dargelegt, dass das gespeicherte Gas aus dem Gasclathrat zweckmäßigerweise durch Erwärmung des Gasclathrates oder des

Gasclathrat-/Transportflüssigkeitsgemisches freigesetzt wird. Die Erwärmung erfolgt dabei vorzugsweise über die Transportflüssigkeit, wobei eine entsprechende Wärmequelle in der Transportflüssigkeit und/oder außen an der Wandung des Transport- und/oder Lagerbehälters 14 vorgesehen sein kann.

#### Patentansprüche

1. Verfahren zur Erzeugung von Gasclathraten, wobei zumindest ein für die Clathratbildung erforderliches Reaktionsgas und zumindest eine für die Clathratbildung erforderliche Reaktionsflüssigkeit in einen Reaktionsbehälter (5) eingeleitet werden, wobei in dem Reaktionsbehälter (5) die Bedingungen mit der Maßgabe eingestellt werden, dass eine Clathratbildung erfolgt, wobei fernerhin die Bedingungen in dem Reaktionsbehälter (5) mit der Maßgabe eingestellt werden, dass sich in einem Auslaufbereich des Reaktionsbehälters (5) clathrathaltiges Eis bildet, das den Auslaufbereich reaktionsbehälterseitig verschließt, wobei das clathrathaltige Eis mit zumindest einer Zerkleinerungsvorrichtung (11) in Eisstücke zerkleinert wird und wobei die clathrathaltigen Eisstücke über eine an den Auslaufbereich angeschlossene Transportleitung (12) abtransportiert werden.

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das für die Clathratbildung eingesetzte Reaktionsgas vor seiner Einleitung in den Reaktionsbehälter (5) gereinigt und komprimiert wird.

3. Verfahren nach Anspruch 2, wobei die Reinigung und Komprimierung des Reaktionsgases in zumindest einem Reinigungs-/Verdichtungsbehälter (1) durchgeführt wird, indem eine Reinigungsflüssigkeit in den mit dem Reaktionsgas gefüllten Reinigungs-/Verdichtungsbehälter (1) eingeführt wird, so dass das Reaktionsgas zum einen gereinigt wird und zum anderen aufgrund der Füllung des Reinigungs-/Verdichtungsbehälters komprimiert wird.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 oder 3, wobei das gereinigte und komprimierte Reaktionsgas unter Druck in den zumindest teilweise mit der Reaktionsflüssigkeit gefüllten Reaktionsbehälter (5) eingeleitet wird.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei die Reaktionsflüssigkeit zur Einstellung der Bedingungen im Reaktionsbehälter (5) kontinuierlich oder periodisch in den Reaktionsbehälter (5) eingeleitet wird oder aus dem Reaktionsbehälter (5) abgezogen wird.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei

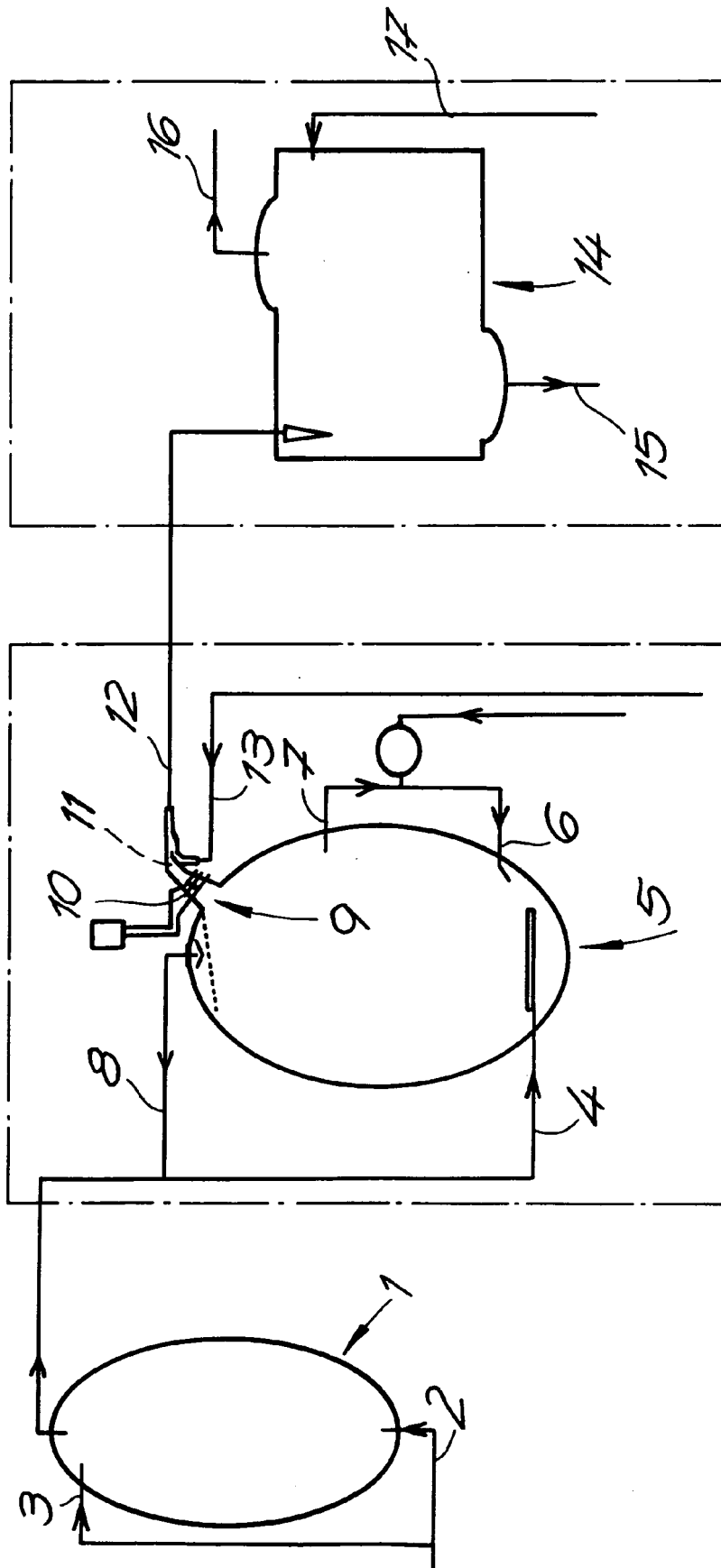
die Bildung des clathrathaltigen Eises mit zumindest einer im Auslaufbereich angeordneten Kühleinrichtung (10) herbeigeführt oder gefördert wird.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei eine Transportflüssigkeit zugeführt wird, die zum Transport der Eisstücke durch die Transportleitung (12) dient.

8. Verfahren nach Anspruch 7, wobei eine Transportflüssigkeit eingesetzt wird, die zumindest zum Teil der Reaktionsflüssigkeit entspricht.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, wobei die Transportflüssigkeit mit den Eisstücken in einen Transport- und/oder Lagerbehälter (14) eingeführt wird und wobei zumindest ein Teil der Transportflüssigkeit aus dem Transport- und/oder Lagerbehälter (14) abgezogen wird.

10. Verfahren nach Anspruch 9, wobei zumindest ein Teil der aus dem Transport- und/oder Lagerbehälter (14) abgezogenen Transportflüssigkeit wieder zurückgeführt wird für den Transport der Eisstücke durch die Transportleitung (12).





**Europäisches  
Patentamt**

# ERKLÄRUNG

die nach Regel 45 des Europäischen Patent-  
übereinkommens für das weitere Verfahren als  
europäischer Recherchenbericht gilt

Nummer der Anmeldung

EP 05 02 3230

Die Recherchenabteilung ist der Auffassung, daß die vorliegende Patentanmeldung den Vorschriften des EPÜ in einem solchen Umfang nicht entspricht, daß sinnvolle Ermittlungen über den Stand der Technik auf der Grundlage aller Patentansprüche nicht möglich sind.

Grund:

1. Der vorliegende unabhängige Anspruch 1 bezieht sich auf ein Verfahren zur Erzeugung von Gasclathraten, charakterisiert durch eine bestimmte gewünschte Eigenschaft oder Wirkung, nämlich die Bildung clathrathaltigen Eises im Auslaufbereich des Reaktors, welches den Auslaufstutzen als Eispropfen verschliesst.

2. Die Beschreibung gibt jedoch keine Unterstützung und Offenbarung im Sinne von Artikel 84 und 83 EPÜ für irgendein solches Verfahren, das die obengenannte Eigenschaft oder Wirkung erzielt, und dem Fachmann ist kein allgemeines Fachwissen solcher Art zugänglich.

Seite 5, Zeile 28 bis Seite 6, Zeile 17 sowie Seite 10, Zeilen 11 bis 22 bilden die Unterstützung für die im Anspruch 1 beschriebene Wirkung des Verfahrens der vorliegenden Anmeldung. Keine dieser Passagen gibt dem Fachmann Aufschluss darüber, welche Bedingungen im Reaktionsbehälter dazu führen, dass sich ein clathrathaltiger Eispropfen im Auslaufstutzen bildet und somit den Auslaufbereich verschliesst.

Es ist anzunehmen, dass neben Temperatur und Druck auch die Reaktorgeometrie und besonders die Ausführung des Auslaufbereiches für die Bildung des Eispropfens wesentlich sind.

Dem Fachmann wäre lediglich die Bildung einer stabilisierenden Eisschicht auf der Oberfläche von Gashydrat-Partikeln bekannt, jedoch nicht die Bildung eines clathrathaltigen Eispropfens in einem Druckreaktor zur Herstellung von Gashydraten.

-/--

## KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)

C10L3/06  
C10L3/10  
F17C11/00  
F25C1/00

1

EPO FORM 1504 (P04C39)

Recherchenort

München

Abschlußdatum

12. Januar 2006

Prüfer

Harf, J





**Europäisches  
Patentamt**

## ERKLÄRUNG

die nach Regel 45 des Europäischen Patent-  
übereinkommens für das weitere Verfahren als  
europäischer Recherchenbericht gilt

Nummer der Anmeldung

EP 05 02 3230

Die Recherchenabteilung ist der Auffassung, daß die vorliegende Patentanmeldung den Vorschriften des EPÜ in einem solchen Umfang nicht entspricht, daß sinnvolle Ermittlungen über den Stand der Technik auf der Grundlage aller Patentansprüche nicht möglich sind.

Grund:

3. Die Verletzung der einschlägigen Erfordernisse ist so schwerwiegend, dass eine sinnvolle Recherche des in allen Ansprüchen beanspruchten Gegenstandes nicht durchgeführt werden konnte (Regel 45 EPÜ und Richtlinien B-VIII, 3).

4. Da es in der Anmeldung keine vernünftige Grundlage gibt, die den Gegenstand deutlich anzeigt, von dem erwartet werden könnte dass er später im Verfahren beansprucht wird, war eine Recherche überhaupt nicht möglich.

Wie bereits oben erwähnt, enthält die Beschreibung keine Hinweise darauf, wie das Verfahren nach Anspruch 1 zur Erzielung der gewünschten Wirkung auszuführen ist. Weder die Reaktionsbedingungen, noch die nötige Reaktorgeometrie sind nämlich aus der Beschreibung ersichtlich.

Der Anmelder wird darauf hingewiesen, dass im Zuge der Prüfung eine Recherche durchgeführt werden kann, sollten die einer Erklärung gemäss Regel 45 EPÜ zugrundeliegenden Mängel behoben worden sein (Vgl. EPA-Richtlinien C-VI, 8.5).

-----

KLASSIFIKATION DER  
ANMELDUNG (IPC)

1

EPO FORM 1504 (P04C39)

Recherchenort

München

Abschlußdatum

12. Januar 2006

Prüfer

Harf, J