



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 600 16 949 T2 2005.12.08**

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 222 021 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **600 16 949.9**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/NO00/00229**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **00 939 205.1**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 01/002089**

(86) PCT-Anmeldetag: **04.07.2000**

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: **11.01.2001**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **17.07.2002**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **22.12.2004**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **08.12.2005**

(51) Int Cl.7: **B01J 19/00**
G01N 35/00, G01N 33/26

(30) Unionspriorität:
993318 05.07.1999 NO

(73) Patentinhaber:
ResMan AS, Trondheim, NO

(74) Vertreter:
**Patentanwälte von Kreisler, Selting, Werner et col.,
50667 Köln**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,
LI, LU, MC, NL, PT, SE**

(72) Erfinder:
**LUND, Are, N-7048 Trondheim, NO; AKPORIAYE,
E., Duncan, N-0592 Oslo, NO; TAYEBI, Davoud,
N-7050 Trondheim, NO; WENDELBO, Rune,
N-0854 Oslo, NO; HJARBO, W., Kai, N-7054
Ranheim, NO; KARLSSON, Arne, N-1187 Oslo, NO;
DAHL, Martin, Ivar, N-0468 Oslo, NO**

(54) Bezeichnung: **MULTI-TEST-ANORDNUNG ZUR BEURTEILUNG, ERFASSUNG UND ÜBERWACHUNG VON PRO-
ZESSEN MIT ERHÖHTER TEMPERATUR**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

Gebiet der Erfindung

[0001] Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf eine Multitestanordnung zur Bewertung, zum Nachweis und zur Überwachung von Vorgängen unter erhöhtem Druck sowie auf Verwendungen der Multitestanordnung. Insbesondere bezieht sich die vorliegende Erfindung auf ein System zum schnellen, systematischen und effektiven Testen und Nachweisen der Bildung von Feststoffen, wie solche, die zum Testen und Optimieren von Chemikalien zur Eindämmung von Gashydraten verwendet werden.

Hintergrund der Erfindung

[0002] Eines der schwierigsten Probleme bei der Öl- und Gasexploration ist das Vorliegen von Erdgashydraten in Transportleitungen und -geräten. Erdgashydrat ist eine eisartige Verbindung, die aus leichten Kohlenwasserstoffmolekülen besteht, die in einer ansonsten instabilen Wasserkristallstruktur eingeschlossen sind. Diese Hydrate entstehen bei hohen Drücken und niedrigen Temperaturen überall, wo ein geeignetes Gas und freies Wasser vorhanden sind. Gashydratkristalle können sich auf Rohrleitungswänden und in den Geräten ablagern und im schlimmsten Fall zu einer vollständigen Verstopfung des Systems führen. Teure und zeitraubende Verfahren können notwendig sein, um den Durchfluss wieder zu ermöglichen. Neben den wirtschaftlichen Folgen gibt es auch zahlreiche Gefahren, die mit der Bildung und Entfernung von Hydraten verbunden sind. Gashydrate gelten zwar allgemein meistens in Verbindung mit der Gasproduktion als problematisch, doch stellen sie auch ein erhebliches Problem für Kondensat- und Ölproduktionssysteme dar.

[0003] Der übliche Ansatz zur Eindämmung von Gashydraten besteht darin, Schritte zu unternehmen, um die Hydratbildung überhaupt zu vermeiden. Dies kann erreicht werden, indem man den Druck niedrig hält (häufig nicht möglich wegen Durchfluss- oder Betriebsüberlegungen), die Temperatur hoch hält (gewöhnlich durch Isolieren), das Wasser vollständig entfernt (teure Geräte und schwierig) oder indem man Chemikalien hinzufügt, die die Hydratbildung thermodynamisch oder kinetisch unterdrücken. Isolierung wird sehr häufig verwendet, ist jedoch allein nicht ausreichend. Das Hinzufügen von Chemikalien, insbesondere Methanol (MeOH) oder Ethylenglycol (EG), ist daher heute der verbreitetste Hydrateindämmungsmechanismus in der Industrie (E.D. Sloan Jr., Clathrate Hydrates of Natural Gases, Marcel Dekker, Inc., New York, 1998, S. 164–170). Diese Gefrierschutzmittel erweitern den Druck-Temperatur-Bereich für einen sicheren Betrieb, werden aber in großen Mengen benötigt – 50% der Wasserflüssigkeitsfraktion ist bei einer wasserreichen Produktion nicht

unüblich. Die Verwendung von MeOH in der Nordsee kann bis zu 3 kg pro 1000 Sm³ geförderttes Gas betragen. Die Notwendigkeit von so großen Mengen stellt schwere Anforderungen an die Logistik des Transports, der Lagerung und Einspritzung in Off-shore-Anlagen mit Platzmangel.

[0004] Inhibitorchemikalien verschiedener Art werden nicht nur im Rohrleitungstransport- und Verarbeitungsbereich, sondern auch extensiv bei Bohrvorgängen und Bohrlöchern verwendet.

[0005] Hauptsächlich aufgrund der riesigen Mengen und hohen Kosten bei der Verwendung von herkömmlichen Inhibitoren wie MeOH gab es über die letzte Dekade extensive Bemühungen, um Chemikalien zu finden, die möglicherweise in viel geringeren Konzentrationen eine Eindämmung der Hydrate bewirken.

[0006] Viele Ölgesellschaften und Forschungsinstitute haben zu diesen Bemühungen beigetragen, und zur Zeit werden die Ergebnisse in drei Hauptkategorien eingeteilt: kinetische Inhibitoren, Dispergiermittel und Modifikatoren. Kinetische Inhibitoren haben eine Affinität zur Kristalloberfläche und können dadurch verwendet werden, um ein Wachstum der Hydratkristalle zu verhindern. Dispergiermittel wirken als Emulgatoren, die Wasser in Form von kleinen Tröpfchen in der flüssigen Phase des Kohlenwasserstoffs dispergieren. Dies schränkt die Möglichkeiten für Hydratteilchen ein, groß zu werden oder sich anzusammeln. Die Modifikatoren bilden eine Kombination der beiden anderen Verfahren; sie heften sich an die Kristalloberfläche, und das Hydrat wird in Form von kleinen Teilchen in der flüssigen Phase des Kohlenwasserstoffs dispergiert.

[0007] Dispergiermittel und Modifikatoren sind im Allgemeinen für Kondensat- und Ölproduktionssysteme vorgesehen.

[0008] Die Entwicklung von niedrig dosierten Chemikalien für die Hydrateindämmung war bis zu einem gewissen Grad erfolgreich, obwohl die meisten davon Nachteile in der Praxis und für die Umwelt aufweisen.

[0009] Ein Hauptgrund für den beschränkten Erfolg ist das Fehlen eines Verfahrens und eines Systems zum schnellen, systematischen und effektiven Testen großer Testmatrices für neue Chemikalien. Die meisten dieser Chemikalien arbeiten nur in Gemischen effizient. Weiterhin müssen die Gemische an jede Feldflüssigkeit angepasst werden, die noch andere Feldchemikalien, wie Korrosions-, Wachs- und Ablagerungsinhibitoren, enthalten kann.

[0010] Die vorliegende Erfindung betrifft auch definitiv das Testen und Optimieren von anderen Feldche-

mikalien (z.B. Korrosions-, Wachs- und Ablagerungsinhibitoren). Obwohl sie nicht notwendigerweise in derselben Menge pro Rohrvolumeneinheit verwendet werden wie die Hydratinhibitoren, ist die Gesamtmenge der Chemikalien (zuweilen mit großen Umweltbeeinträchtigungen) riesig, da sie in einer so großen Zahl von Rohrleitungen verwendet werden.

[0011] Die vorliegende Erfindung stellt ein Verfahren zum schnellen, systematischen und effektiven Nachweisen und Überwachen einer Phasentransformation oder Bildung von Feststoffen bereit, wie solche, die zum Multitesten von Chemikalien zur Eindämmung von Gashydraten verwendet werden.

[0012] Viele Verbindungen, wie z.B. Gashydrate, entstehen in Flüssigkeiten oder in Gemischen aus Flüssigkeiten und Gasen unter erhöhten Drücken. Zum Testen und Untersuchen ihrer Bildung ist es notwendig, Druckgefäße zu verwenden. Das Druckgefäß muss so gestaltet sein, dass seine Handhabung keine unnötige Gefahr darstellt, vorausgesetzt, es wird gemäß den Arbeitsanweisungen verwendet.

[0013] Druckzellen, die zum Testen der Gashydratbildung verwendet werden, sind beschrieben in E.D. Sloan Jr., Clathrate Hydrates of Natural Gases, Marcel Dekker, Inc., New York, 1998, S. 292–300. Eine Testzelle (15 bis 300 cm³) besteht gewöhnlich aus einem Sichtfenster zur visuellen Bestätigung der Bildung und des Verschwindens des Hydrats. Normalerweise besteht nur bis zu 50 Prozent des Zellvolumens aus Flüssigkeiten, wobei der Rest Gas und Hydrat ist. Die Zelle ist in einem thermostatisierten Bad eingeschlossen, wobei sich Thermoelemente im Innern der Zelle befinden, um die thermische Verzögerung zwischen der Zelle und dem Bad zu messen. Der Druck in der Zelle wird gewöhnlich mit Bourdon-Manometern oder -Messwandlern gemessen. Das Mischen in der Zelle kann durch mechanische oder magnetische Rührer, durch Rotierenlassen oder Schaukeln der Zelle, durch Strömenlassen von Gas durch die Flüssigkeiten oder durch Ultraschallbewegung erfolgen. Die Hydratbildung wird normalerweise in einem von drei Modi getestet: isotherm (konstante Temperatur), isobar (konstanter Druck) oder isochor (konstantes Volumen). Das Hydrat wird visuell beobachtet oder durch Messungen von Temperatur und Druck in der Zelle, des Gasverbrauchs oder der scheinbaren Viskosität der Flüssigkeit nachgewiesen.

[0014] Allen erwähnten Testzellen und allen anderen bekannten Verfahren zum Testen der Gashydratbildung im Labormaßstab ist gemeinsam, dass in jedem Druckgefäß nur ein Testgemisch gleichzeitig getestet werden kann. Wenn ein Druckgefäß bis zu 8 kg wiegt, ist die gleichzeitige Handhabung von mehr als einer kleinen Zahl von Gefäßen schwierig. Dadurch wird jeder Test zu einem sehr ressourcenintensiven

Verfahren, und es gibt folglich ein großes Bedürfnis nach mehr Effizienz, Rationalisierung, Maßstabsverkleinerung und Automatisierung.

[0015] Allen erwähnten Testverfahren und allen anderen bekannten Testverfahren zum Testen der Gashydratbildung im Labormaßstab mit dem Ziel, neue Inhibitoren zu entdecken oder vorhandene Inhibitoren zu optimieren, ist gemeinsam, dass sie in einer aufwändigen und kostspieligen Weise durchgeführt werden, indem man jedes Reaktionsgemisch, das typischerweise aus 4–7 Reagentien besteht, getrennt herstellen muss und indem man die Reagentien eines nach dem anderen hinzufügt. Weiterhin wird jedes Reaktionsgemisch typischerweise in Chargen von 5 bis 100 g hergestellt und in teuren und schweren Druckgefäßen mit Innenvolumina, die häufig im Bereich von 25 bis 250 ml liegen, und mit Gewichten von bis zu 8 kg pro Druckgefäß getestet, was beträchtliche Kosten verursacht, da ein großer Verbrauch von oft teuren Reagentien erfolgt und da die Handhabung der schweren Druckgefäße es häufig schwierig macht, mehr als ein Druckgefäß gleichzeitig zu handhaben. Die Kombination all dieser Elemente entspricht dem Stand der Technik, was jeden Inhibitor-Test zu einem sehr ressourcenintensiven Vorgang macht. Folglich gibt es ein großes Bedürfnis nach einer größeren Effizienz, Rationalisierung, Maßstabsverkleinerung und Automatisierung.

[0016] In den letzten Jahren wurden neue automatisierte Verfahren zur systematischen Herstellung neuer Verbindungen entwickelt, sogenannte "kombinatorische Techniken". In WO 9512608-A1 gibt es zum Beispiel eine Beschreibung einer Apparatur und eines Verfahrens zur a) Synthese mehrerer Moleküle auf Substraten, umfassend die Verteilung der Substrate in den Reaktionskammern, b) Kombination der ersten Zugabe dieser Moleküle mit verschiedenen Reagentien in jeder der Reaktionskammern, c) Bewegen der Substrate durch Rohre zu getrennten Mischkammern, wo die Substrate gemischt werden, d) Neuverteilung der Substrate durch Transport durch Rohre zurück zu den Reaktionskammern und e) Kombination einer Portion Nummer zwei mit unterschiedlicher Zusammensetzung mit den ersten Portionen von Molekülen in den verschiedenen Reaktionskammern, um neue Gemische herzustellen. Diese Veröffentlichung beschreibt nur ein System zum Mischen und Verteilen verschiedener Moleküle und kein System zum hermetischen Verschließen der Reaktionskammer, das es ermöglicht, bei hohen Drücken zu arbeiten, und dieses System wäre also zum Testen von Inhibitoren nicht geeignet. In der Patentanmeldung WO 96/11878 gibt es eine Beschreibung der extensiven Verwendung einer kombinatorischen Anordnung zur Synthese neuer Materialien. Obwohl diese Patentanmeldung eine ausführliche Beschreibung der Instrumente und Geräte gibt, die für verschiedene Zwecke entwickelt wurden, werden Druck-

gefäßsysteme, die zur Durchführung der Tests unter den herrschenden physikalischen Bedingungen eines erhöhten Drucks erforderlich sind, nicht beschrieben.

[0017] Druckgefäße mit mehreren Kammern, die für spezielle Zwecke bestimmt sind, sind bekannt. Es gibt zum Beispiel in US 5,505,916 eine Beschreibung einer Metallcassette, die wie ein Koffer geöffnet und geschlossen werden kann und die einen Innenraum mit Kompartimenten aufweist, die zur Platzierung der verschiedenen, von Zahnärzten verwendeten Instrumente vorgesehen sind, wo diese durch Autoklavierung sterilisiert werden können. Weiterhin gibt es eine Reihe von bekannten Geräten, die für die Synthese von Proteinen und Biopolymeren vorgesehen sind, wo die Gestaltung Platten mit einer großen Zahl von Kammern umfasst, die für das Screening von Synthese und Kristallwachstum vorgesehen ist, in der einfachsten Form gemäß der Beschreibung in US 5,096,676. US 5,400,741 beschreibt eine Diffusionszelle zum Züchten möglichst großer und möglichst perfekter Kristalle von makromolekularen Verbindungen durch eine Technik, die die Technik des "hängenden Tropfens" genannt wird. Mehrere Patente, z.B. US 5,013,531, US 5,531,185, US 5,362,325 und EP 0 553 539 A1, betreffen Zellen zum Züchten von Protein- und Biopolymerkristallen in Raumschiffen. Den letzteren Patenten ist gemeinsam, dass die beschriebenen Gestaltungen sehr kompliziert und damit sehr kostspielig sind, da sie zur Verwendung in Raumfahrzeugen vorgesehen sind. Allen Geräten, die zum Testen und zum Kristallzüchten von Proteinen und Biopolymeren ausgebildet sind, ist gemeinsam, dass sie zur Verwendung bei Umgebungsdrücken vorgesehen sind und dass sie folglich nicht ausgebildet sind, um Bedingungen auszuhalten, die typisch für die Gashydratbildung sind. Typische Drücke in Rohrleitungen betragen 40–400 bar, aber für Reservoirs kann der Druck in einem Bereich von bis zu 1000 bar liegen. Es gibt zum Beispiel eine Gestaltung, die "Multiblock" genannt wird (Krchnak, V., Vagner, J.; Peptide Res. 3, 182 (1990)) und das aus Folgendem besteht: i) einem Teflonblock, der 42 Reaktoren enthält, Polypropylenpipetten, die mit Polymerfiltern ausgestattet sind, ii) einem Vakuumadapter, der jeden Reaktor mit einer Vakuumleitung verbindet, die ein schnelles Waschen in einer nicht weiter beschriebenen Apparatur zum Durchflussbetrieb ermöglicht, iii) zwei Teflonplatten mit 42 Stopfen, an denen der Teflonblock während der Verwendung befestigt wird, und iv) einem Glasdeckel, der während der Homogenisierung verwendet wird. Das Problem mit dieser Gestaltung besteht darin, dass die Reaktoren, die aus Glas bestehen und keine geschützten Seitenwände aufweisen, nur bei niedrigen Drücken verwendet werden können.

[0018] Große Druckgefäße, die zum Beispiel zum Züchten von Kristallen vorgesehen sind, sind be-

kannt, Beispiele sind in US 5,322,591 und US 5,476,635 beschrieben. Der Zweck dieser und ähnlicher Druckgefäße besteht darin, die Durchführung einer Synthese im großen Maßstab zu ermöglichen, für die es in vielen Situationen ein großes Bedürfnis gibt, wenn ein Syntheseverfahren entwickelt wurde und man eine Vergrößerung des Maßstabs wünscht oder wenn der Zweck darin besteht, Einkristalle so groß wie möglich zu züchten.

[0019] Das einzige bekannte Gerät, dass zum Teil zum Testen von Flüssigkeiten und Gasen und Gemischen davon bei erhöhten Drücken verwendet werden kann, ist in PCT/NO 98/00051 beschrieben, wo ein "Multiautoklav für die kombinatorische Synthese von Zeolithen und anderen Materialien" offenbart ist. Dieser Multiautoklav weist eine Vielzahl von Kammern auf, wo Flüssigkeiten eingeführt werden können, woraufhin die Kammern verschlossen werden, und dieses Gerät könnte also insofern für die praktische Arbeit mit kombinatorischen Tests von Inhibitoren verwendet werden, als die Zeolithsynthese eine Hydrothermalbehandlung einer Lösung oder eines Gels mit einem relativ hohen Wassergehalt und häufig hohen Gehalten an organischen Verbindungen in einer geschlossenen Kammer erfordert. Mit speziellen Techniken können auch Gase in die Kammern des in PCT/NO 98/00051 offenbarten Multiautoklaven eingeführt werden, aber dies würde zusätzliche Geräte erfordern, die in der Anmeldung nicht offenbart sind, es sei denn, Atmosphärendruck ist ausreichend. Dieser Multiautoklav weist auch keine Mittel zum Überwachen oder Nachweisen der Bildung von festen Phasen in den Kammern in situ unter erhöhtem Druck auf.

[0020] Ein wichtiges Merkmal beim Umgang mit großen Testreihen ist daher, wie die Gashydratbildung oder allgemeiner die Bildung von festen Phasen in vernünftiger Weise in einer Vielzahl von Testzellen in situ unter Druck, vorzugsweise parallel, ohne unüberwindliche Kosten nachgewiesen oder überwacht werden kann, etwas, das im Stand der Technik nicht beschrieben ist. Soweit bekannt ist, wird diese Art von Arbeit von allen Labors, die mit dem Testen der Gashydratbildung und von Inhibitoren der Gashydratbildung beschäftigt sind, in derselben Weise durchgeführt.

[0021] Eines der Hauptziele der vorliegenden Erfindung besteht darin, ein vollständiges System zum Nachweis einer Phasentransformation oder insbesondere der Bildung einer festen Struktur in Kohlenwasserstoffsystemen zu entwickeln, wie solchen, die zum Screening von Gashydratinhibitoren verwendet werden. Dazu gehört die Untersuchung von Bedingungen für die Bildung von Gashydraten und anderer Verbindungen, die in Kohlenwasserstoffen und in Gemischen von Kohlenwasserstoffen und Wasser unter erhöhtem Druck entstehen, in kosteneffizienterer

Weise.

[0022] Es ist daher wichtig, eine Reihe von Parametern der Kosteneffizienz zu verbessern, wie:

1. Messzeit: die Zeit, die erforderlich ist, um eine bestimmte Zahl von Experimenten zu testen und zu analysieren, kann unter Verwendung einer Multitest-Zellanordnung beträchtlich reduziert werden.
2. Messgerät: automatisiertes Messgerät zum Nachweis der Änderungen in jeder individuellen Testzelle in situ.
3. Datensammlung: automatische Datensammlung und Speicherung der nachgewiesenen Signale aus einzelnen Testzellen.
4. Datenverarbeitung: automatischer Nachweis und Identifizierung von gebildeten festen Strukturen, d.h. auf der Basis von nachgewiesenen Signalen aus einzelnen Testzellen und einer Referenzbibliothek, die in einer Datenbank gespeichert ist, und einer Software, die die gesammelten Daten verarbeiten und die Bildung einer festen Phase überwachen kann.
5. Dosierung von Reagentien: eine große Zahl von Testzellen, die in einem einzigen Druckgefäß vorhanden sind, können mit einem automatischen Dosieraufbau, der eine schnelle und genaue Zugabe aller Flüssigkeiten oder flüssigen Gemische vornimmt, und gegebenenfalls einem analogen System zur Dosierung von Gasen verbunden werden.
6. Betrieb: einfacher, schneller und leicht zu verwendender Mechanismus für das Schließen und Öffnen des Druckgefäßes und der einzelnen Testzellen einschließlich einer einfachen Reinigung der einzelnen Testzellen und des Druckgefäßes zur Wiederverwendung.

[0023] Weiterhin besteht das Ziel der hier beschriebenen Erfindung darin, automatische Geräte für größere Testreihen und für die Herstellung von Zubereitungen auf der Basis von Gemischen von verschiedenen Flüssigkeiten/Lösungen und Gasen mit variierenden Verhältnissen zu entwerfen.

[0024] Diese und andere Ziele werden durch die vorliegende Erfindung erreicht, die einen Durchbruch in der Kostenreduktion beim Nachweis und der Überwachung z.B. der Gashydratbildung darstellt.

Kurzbeschreibung der Erfindung

[0025] Gemäß dem Ziel der Erfindung wird eine Multitestanordnung zur Bewertung, zum Nachweis und zur Überwachung von Vorgängen unter erhöhtem Druck bereitgestellt, die Folgendes umfasst: ein Druckgefäß; Einrichtungen zum Steuern der Temperatur und des Drucks in dem Druckgefäß; eine Menge von Testzellen, die auf einem oder mehreren Böden oder Platten organisiert sind, welche innerhalb des

Druckgefäßes angeordnet sind; Einrichtungen zum Einfüllen von Testproben in die Testzellen vor der Kompression; und Einrichtungen zum Nachweis und zur Überwachung des Inhalts jeder einzelnen Testzelle in situ.

[0026] Vorzugsweise sind die Testzellen mit einem zur einmaligen Verwendung vorgesehenen Einsatz oder einer Auskleidung ausgekleidet. Der Grad der Wechselwirkung zwischen dem Inhalt der einzelnen Testzellen und zwischen den einzelnen Testzellen und der Atmosphäre in dem Druckgefäß ist außerdem steuerbar. Der Inhalt der einzelnen Testzellen kann daher vollständig mit dem Druckgefäß wechselwirken, wenn die Testzellen offen gehalten werden, oder es gibt möglicherweise keine Wechselwirkung zwischen dem Inhalt der einzelnen Testzellen, wenn die Testzellen geschlossen gehalten werden.

[0027] Ein weiterer wesentlicher Bestandteil der Multitestanordnung ist die Untereinheit zum Nachweis oder zur Überwachung der Bildung von Gashydraten oder anderen Phasen in Kohlenwasserstoffen. Die Änderungen in jeder einzelnen Testzelle sollen automatisch nachgewiesen oder überwacht werden, und die gesammelten Daten sollen in einer Matrix, z.B. einem Computer, gespeichert und getrennt verarbeitet werden. Das System zum Nachweis oder zur Überwachung von Phasentransformationen in den geschlossenen, unter Druck stehenden Zellen ist für die praktische Funktion der Multitesteinheit wesentlich. Im Prinzip kann jedes System, das in zuverlässiger Weise relevante Informationen über Phasentransformationen oder eine beliebige andere Reaktion oder Restrukturierung von Materie, die im Innern der Zellen stattfindet, liefern kann, verwendet werden, und für jede spezielle Zielreaktion oder Klasse von Reaktionen muss das am besten geeignete und kosteneffizienteste Verfahren zum Nachweis oder zur Überwachung gewählt werden.

[0028] In einer bevorzugten Ausführungsform können die Nachweis- und Überwachungseinrichtungen eine Menge von Vorrichtungen umfassen, die sich auf einer beliebigen Seite eines Testzellenbodens befinden und den Inhalt der einzelnen Testzellen überwachen oder damit wechselwirken sollen. In jeder Testzelle kann sich ein passend geformter Magnetrührer befinden, um das Medium während des Betriebs zu durchmischen und Gasbläschen von den Zellwänden zu entfernen.

[0029] Nachweiseinrichtungen können außerhalb der Testzellwand zur Wahrnehmung der Bewegung eines Magnetrührers innerhalb der Testzelle als Maß für die Viskosität des Inhalts der Testzelle vorhanden sein.

[0030] Die Nachweis- und Überwachungseinrichtungen können in noch einer anderen Ausführungs-

form der Erfindung optische Fasersonden umfassen, die sich in jeder Testzelle befinden.

[0031] In noch einer anderen Ausführungsform können die Nachweis- und Überwachungseinrichtungen eine γ -Quelle, die sich auf einer Seite der Testzellböden befindet, und einen oder mehrere Detektoren, die sich auf der anderen Seite der Böden gegenüber der γ -Quelle befinden, umfassen.

[0032] Die Nachweis- und Überwachungseinrichtungen können eine oder mehrere Aufzeichnungsvorrichtungen, wie eine Videokamera, IR-Kamera oder optische Fasern, umfassen, um sichtbare Reaktionen oder andere Ereignisse, wie Temperaturänderungen, in allen Testzellen gleichzeitig zu beobachten, und in jeder einzelnen Testzelle kann dann ein geeigneter Marker angeordnet sein, der einen sichtbaren Kontrast im Bild der Aufzeichnungsvorrichtung ergibt. Es ist auch möglich, die Temperatur des Gemischs in jeder einzelnen Zelle unter Verwendung von optischen Fasern zu messen.

[0033] Die Erfindung umfasst auch die Verwendung der oben definierten Multitestanordnung zum Nachweis der Bildung von festen Strukturen oder einer Phasentransformation z.B. in Kohlenwasserstoffsystemen oder Gemischen von Kohlenwasserstoff und Wasser und die Verwendung der oben definierten Multitestanordnung zum Testen von Inhibitoren der Bildung von festen Strukturen, wie z.B. Gashydratbildung, in Kohlenwasserstoffsystemen oder Gemischen von Kohlenwasserstoff und Wasser.

[0034] In vielen Situationen wäre ein optisches Verfahren, wie Optikfasersensoren, ein geeignetes Nachweisverfahren, zum Beispiel immer dann, wenn die Reaktion, die in der Zelle stattfindet, in irgendeiner Weise die Transmission, Reflexion oder Dispersion von Licht oder irgendeiner besonderen Lichtwellenlänge beeinflusst. In ähnlicher Weise können auch andere Klassen von elektromagnetischer Strahlung, Röntgenstrahlen oder γ -Strahlung verwendet werden, um die Phasentransformationen oder Reaktionen nachzuweisen. Wenn nur ein einziger offener Mehrzellenboden verwendet wird, können eine oder mehrere Video- oder IR-Kameras innerhalb oder außerhalb des Druckgefäßes verwendet werden.

[0035] Wenn die Phasentransformation oder die Reaktion in der Zelle zu einer Änderung der Viskosität führt, kann dies mit jeder mechanischen Vorrichtung nachgewiesen werden, die geeignet ist, um die Viskosität direkt zu messen, z.B. durch einen sich bewegenden magnetischen Körper im Innern der Zelle und eine Messvorrichtung außerhalb der Zelle, die die Bewegung des inneren Körpers unter Verwendung von Induktionsströmen in einer elektrischen Schaltung wahrnehmen kann. Wenn die Phasentransformation oder die Reaktion, die in der Zelle

stattfindet, exotherm oder endotherm ist, kann die Temperaturänderung in der Zellwand leicht überwacht werden, z.B. kann sogar ein Thermoelement so montiert werden, dass es aus der Wand hervorragt, so dass die Temperatur im Zellinhalt direkt überwacht wird. Wenn die Reaktion zu einer Druckänderung führt, kann dies ähnlich entweder durch einen Druckwandler oder eine andere druckempfindliche Vorrichtung in der Zelle oder durch das Einströmen oder Ausströmen von Materie im Falle, dass die Zelle unter konstantem Druck mit einem Reservoir verbunden ist, überwacht werden. Wenn die Phasentransformation oder die Reaktion, die in der Zelle stattfindet, zu einer Änderung führt, die die Ausbreitung von Schall in der Zelle beeinflusst, kann ein akustisches Nachweissystem angewendet werden. Wenn die Phasentransformation oder die Reaktion, die in der Zelle stattfindet, weiterhin die Leitfähigkeit des Inhalts beeinflusst, kann dies leicht überwacht werden, und ähnlich können in Fällen, bei denen eine Phasentransformation oder Reaktion zu einer Änderung des pH-Werts oder der Sauerstoffaktivität in der Zelle führt, Sensoren, die gegenüber bestimmten Ionen oder Gasen empfindlich sind, wie pH-Elektroden oder sauerstoffempfindliche Elektroden, verwendet werden.

[0036] Im speziellen Fall der Gashydratbildung in Gemischen von Kohlenwasserstoffen und Wasser können viele der obigen Nachweissysteme angewendet werden, da die Phasentransformationen oder Reaktionen, die zur Bildung von Gashydraten führen, die meisten der oben genannten nachweisbaren Stoffeigenschaften beeinflussen. Gashydrate sind weiß oder undurchsichtig, während Gase, Wasser und leichte Kohlenwasserstoffflüssigkeiten bis zu einem gewissen Grad lichtdurchlässig sind und verschiedene Lichtreflexionseigenschaften haben. Es kann also jedes der oben genannten optischen Verfahren zum Nachweis oder zur Überwachung angewendet werden. Die Bildung von Gashydraten ist exotherm und stellt eine Kondensation von Materie dar, da eine gasförmige Komponente verfestigt wird, so dass sowohl Verfahren, die Wärmeflüsse, als auch solche, die Druckänderungen messen, angewendet werden können. Die Gashydratbildung beeinflusst auch die Viskosität, so dass im Prinzip jedes anwendbare Verfahren für die Überwachung der Viskosität angewendet werden kann. Immer, wenn die Wasserphase aus Salzwasser besteht, führt der Einschluss des Wassers in den festen Gashydraten zu Änderungen der Leitfähigkeit. Da Gashydrate schließlich kristalline Verbindungen sind, können sie durch Röntgen- oder Gammastrahlenbeugung nachgewiesen und überwacht werden, vorausgesetzt, die Gestaltung der Zelle ist so, dass die Röntgen- oder Gammastrahlen die Zellwände durchdringen können, ohne zu viel Intensität zu verlieren. Um es zusammenzufassen, da eine Vielzahl von Verfahren zum Nachweis und zur Überwachung zur Verfügung stehen, re-

duziert sich das Problem auf die Gestaltung der Zellen, des Druckgefäßes und des anderen Zubehörs in einer solchen Weise, dass die Experimente mit möglichst niedrigen Kosten pro Experiment durchgeführt werden können.

[0037] Das wichtigste Merkmal der vorliegenden Erfindung ist der schnelle und einfache Betrieb der Multitestzellen, was es ermöglicht, viele Tests in einer relativ kurzen Zeit durchzuführen, indem man z.B. 10–1000 oder mehr verfügbare Testzellen auf einem Boden hat und mehrere solche Böden übereinander stapelt. Die automatische Zugabe der Bestandteile ermöglicht die schnelle und genaue Zugabe aller Flüssigkeiten oder Flüssigkeitsgemische. In einem solchen System lässt man das Gemisch der Bestandteile in einem Volumen reagieren, das typischerweise auf 1/100 des üblicherweise verwendeten reduziert ist, wodurch man ein kompakteres System mit reduziertem Verbrauch von Reaktanten und billigere Tests erreicht.

[0038] Mit der vorliegenden Erfindung ist es möglich, die experimentellen Bedingungen, wie Druck, Temperatur oder Gasgemisch, während der Experimente in einer solchen Weise zu ändern, dass:

- alle Experimente gleichzeitig durchgeführt werden, indem man viele parallele und relativ kleine Testzellen auf einem oder mehreren Böden/Platten innerhalb des Druckgefäßes hat;
- während der Experimente dasselbe Gasgemisch zugeführt wird;
- während der Experimente dieselbe Temperatur herrscht.

[0039] Anwendungen für die vorliegende Erfindung liegen außer dem Testen von Gashydratinhibitoren und anderen Problemen, die mit der Produktion, dem Transport und der Lagerung von Kohlenwasserstoffen zusammenhängen, in jedem Gebiet von Aktivitäten innerhalb von Forschung und Entwicklung und Routinetests im Zusammenhang mit Produkten, bei denen wenigstens ein Produktionsschritt das Mischen verschiedener Flüssigkeiten umfasst, z.B. in den Bereichen der organischen und anorganischen Synthese, Lackzubereitung, Emulsionen, Mischen von Brennstoffen, Nahrungsindustrie, Duftstoffe und Aromen, Dispersionen von Pulvern in Flüssigkeit oder Gas usw. Weitere Anwendungen sind bei klinischen Tests usw., wo eine Flüssigkeit oder ein Gas zu einer Flüssigkeit gegeben wird, wann immer das Ziel darin besteht, die Bildung oder Ausfällung von festen Phasen, kristallin oder nichtkristallin, nachzuweisen/zu überwachen oder zu testen. Die Erfindung zielt insbesondere auf Anwendungen, bei denen keine offenen Gefäße verwendet werden können, und insbesondere Anwendungen, bei denen es erforderlich ist, bei erhöhten Drücken zu arbeiten. "Erhöhter Druck" bedeutet Drücke oberhalb von 1 bar oder allgemein oberhalb des Umgebungsdrucks. Für die

Herstellung von Kohlenwasserstoffen können die interessierenden Druckbereiche typischerweise, aber ohne Einschränkung, in der Größenordnung von 50 bis 400 bar bei Produktions- und Transport(Rohrleitungs-)systemen (in manchen Fällen kann der Druck höher sein) und 100 bis 1000 bar in Kohlenwasserstoffreservoirsystemen liegen. In Kohlenwasserstoffsystemen liegt die Temperatur typischerweise im Bereich von –50°C bis 300°C, aber wenn Reservoirbedingungen simuliert werden, kann die Temperatur im Bereich von –100°C bis 1000°C liegen.

[0040] Die Kristallisation von Metallen und Oxiden und anderen Verbindungen aus Schmelzen hat viele wichtige industrielle Anwendungen. Das vorliegende Gerät kann so gestaltet werden, dass es für raue Bedingungen von bis zu etwa 1000°C bei Drücken von bis zu wenigstens 200 bar verwendet werden kann.

Kurzbeschreibung der Zeichnungen

[0041] Weitere Vorteile und charakteristische Merkmale der vorliegenden Erfindung werden in der folgenden Beschreibung unter Bezugnahme auf die Zeichnungen angegeben, die als bloße Beispiele ohne Einschränkungen einige mit dieser Erfindung zusammenhängende Gestaltungen zeigen.

[0042] [Fig. 1](#) ist eine auseinandergezogene Ansicht einer Ausführungsform der Multitestanordnung gemäß der Erfindung.

[0043] [Fig. 2](#) ist eine Seitenansicht von Testzellen und Nachweis- und Überwachungseinrichtungen in Form von optischen Fasersonden gemäß einer Ausführungsform der Erfindung.

[0044] [Fig. 3](#) zeigt einen Boden mit einer Vielzahl von Testzellen und einer einzelnen Testzelle mit einer faseroptischen Sonde als Nachweiseinrichtung und einem U-förmigen magnetischen Mischer gemäß einer Ausführungsform der Erfindung.

[0045] [Fig. 4](#) zeigt ein Prinzip für Nachweis- und Überwachungseinrichtungen auf der Basis von γ -Strahlen und CCD-Kameras und auch einen Magnetmischer, der gemäß einer Ausführungsform der Erfindung durch ein externes Magnetfeld zum Rotieren gebracht wird.

[0046] [Fig. 5](#) zeigt ein Prinzip für den Nachweis der Bewegung und/oder Position eines Magnetrührers in einer Testzelle gemäß einer Ausführungsform der Erfindung.

[0047] [Fig. 6A](#) zeigt eine Multitestanordnung mit einer Kamera innerhalb des Druckgefäßes zum Nachweisen des Inhalts der Testzellen gemäß einer Ausführungsform der Erfindung.

[0048] [Fig. 6B](#) zeigt eine Multitestanordnung mit einer Kamera außerhalb des Druckgefäßes zum Nachweisen des Inhalts der Testzellen gemäß einer Ausführungsform der Erfindung.

[0049] [Fig. 7](#) ist eine Seitenansicht einer Testzelle gemäß einer Ausführungsform der Erfindung.

[0050] [Fig. 8](#) ist eine Seitenansicht einer individuellen Testzelle mit Vorrichtungen zum Nachweisen und Überwachen des Inhalts der Testzelle gemäß einer Ausführungsform der Erfindung.

[0051] [Fig. 9](#) ist eine Seitenansicht einer individuellen Testzelle mit Vorrichtungen zum Nachweisen und Überwachen des Inhalts der Testzelle gemäß einer Ausführungsform der Erfindung.

[0052] [Fig. 10](#) ist eine Auftragung der Temperatur in der Testzelle und der mittleren Signalintensität, die von der Sonde ausgeht, als Funktion der Zeit, gemessen in dem in [Fig. 8](#) gezeigten System.

[0053] [Fig. 11](#) ist eine Auftragung der Temperatur in der Testzelle und der mittleren Signalintensität, die von der Sonde ausgeht, als Funktion der Zeit, gemessen in dem in [Fig. 9](#) gezeigten System.

Ausführliche Beschreibung der bevorzugten Ausführungsformen

[0054] Die Multitestanordnung umfasst verschiedene Untereinheiten, die so miteinander kombiniert sind, dass sie zusammen den Zweck der vorliegenden Erfindung erfüllen. Die Untereinheiten sind:

- ein Druckgefäß;
- ein oder mehrere Böden oder Platten, jeweils mit einer Vielzahl von Testzellen;
- gegebenenfalls eine oder mehrere Röhreinheiten;
- eine Datensammlungseinheit, die ein oder mehrere Mess- oder Überwachungseinheiten enthält;
- eine oder mehrere parallele Datenverarbeitungs- und Interpretationseinheiten.

Das Druckgefäß

[0055] [Fig. 1](#) zeigt eine schematische Darstellung der Multitestanordnung, zerlegt in einige ihrer Bestandteile. Das Druckgefäß **1** besteht aus zwei Halbkugeln oder ähnlich geformten Teilen aus zähem Material mit Flanschen, wie es in [Fig. 1](#) gezeigt ist, die die äußere Schale der Multitestanordnung bilden. Die Halbkugeln können jede beliebige Größe oder Form haben und können horizontal oder vertikal platziert sein. Das Druckgefäß kann auch wie ein geschlossenes Rohr mit halbkugelförmigen oder einfachen Enden ausgebildet sein. Die zwei Halbkugeln werden durch irgendein geeignetes Mittel fest zusammengehalten, wobei man die Flansche und notwendigen

Dichtungen verwendet. Das Druckgefäß **1** ist so aufgebaut, dass es druckdicht ist, und so dimensioniert, dass der Grad der Verformung, die unter den Betriebsbedingungen stattfindet, vernachlässigbar wird. Die Platten oder Böden **2** mit Testzellen **5** und Instrumenten werden mit gegebenenfalls benötigten, durch die Gefäßwände verlaufenden Kabeln in das Druckgefäß eingepasst.

[0056] Das Druckgefäß ist mit irgendwelchen kommerziell erhältlichen Mitteln (in den Figuren nicht gezeigt) zur Steuerung der Temperatur und des Drucks im Druckgefäß ausgestattet.

Die Böden mit Testzellen

[0057] Das Druckgefäß enthält eine oder mehrere Platten oder Böden **2** mit beliebiger Form und Dicke, die z.B. aus Metall oder Kunststoff bestehen. In [Fig. 1](#) sind die Böden oder Platten **2** horizontal in die Mitte des Druckgefäßes eingepasst, die sich ergibt, wenn die beiden Halbkugeln miteinander verbunden werden. Jede Platte weist mehrere oder eine Vielzahl von Näpfen **4** auf, die als Löcher im Plattenkörper ausgebildet sind. Da das Reinigen und Waschen der Zellen je nach der verwendeten Chemikalie entscheidend sein kann, kann für jede Messung eine dünne, zur einmaligen Verwendung vorgesehene Mehrzelenauskleidung **3** verwendet werden. Die dünne Auskleidung **3** ist so geformt, dass in allen Löchern im Boden **2** ausgekleidete Näpfe **2** gebildet werden, und wird auf diesen Boden gepasst. Die Auskleidung wird vor jeder Messung in den Zellenboden **2** gelegt und kann nach jedem Test leicht gewechselt werden, indem man sie einfach von oben vom Zellenboden **2** abnimmt. Die Form dieser Auskleidung **3** kann eine solche sein, dass das ankommende Gas leicht von den Seitenlöchern **6** her an der Oberseite in sie eintreten kann, wie es in [Fig. 2](#) angezeigt ist. Die zur einmaligen Verwendung vorgesehene Auskleidung **3** kann einfach eingesetzt und wieder entfernt werden, so dass sie von einem Roboter manipuliert werden kann. Das Testen von Gashydraten erfordert wahrscheinlich Metallwände in den Testzellen **5** der Auskleidung **3**.

[0058] Die Platten oder Böden **2**, die gegebenenfalls mit dünnen, zur einmaligen Verwendung vorgesehenen Einsätzen oder Auskleidungen **3** ausgekleidet sind, bilden eine Matrix von Testzellen **5**, in denen die Tests stattfinden. Jeder Boden kann 10 bis 10 000 oder mehr getrennte Testzellen aufweisen. Jede Testzelle hat ein Volumen von 0,02 bis 20 ml, typischerweise etwa 1 bis 2 ml. Die Dicke der verschiedenen Platten oder Böden und der entsprechenden Auskleidungen kann variieren, wobei man stets daran denken muss, dass eine maximale Zahl von Testzellen mit optimaler Größe gewünscht wird. Wann immer der differentielle Druck über einem Boden gleich null ist, gibt es keine speziellen Bedingungen für die

Wahl der Materialfestigkeit. Der Testzellendurchmesser könnte daher z.B. 10 mm betragen, wobei die Zellwände eine Dicke von 0,25 bis 1 mm haben können. Verschiedene Mess- und Steuerungsgeräte können in den Boden eingegossen werden, um einen hohen Grad an Sicherheit und eine kompakte Gestaltung zu gewährleisten.

[0059] Die einzelnen Näpfe in dem Boden sind gegebenenfalls mit einer Abdeckeinrichtung **8** abgedeckt, wie es in [Fig. 2](#) gezeigt ist, die z.B. aus einem Leichtmetall oder einem thermoplastischen oder anderen geeigneten Material besteht, das die gewünschten Messbedingungen erfüllt und die Einwirkung der in die Testzellen eingeführten Chemikalien unter hohem Druck aushalten kann. Die Abdeckeinrichtung **8** gewährleistet, dass es keine Verbindung zwischen benachbarten Zellen gibt. Die Böden und Auskleidungen sind so gestaltet, dass alle Testzellen während der Experimente mit derselben Gasphase verbunden sind. Oberhalb und als Teil der Abdeckeinrichtung **8** und/oder unterhalb des Bodens **2** mit den Testzellen kann ein Boden mit Vorrichtungen platziert sein, die auf den Inhalt der einzelnen Testzellen einwirken oder diesen überwachen sollen. [Fig. 2](#) zeigt, wie ein Boden oder eine Platte **2**, der bzw. die mit einem Auskleidungseinsatz **3** ausgestattet ist, und eine mit faseroptischen Sonden **13** ausgestattete Deckplatte **8** in modularer Weise übereinander montiert sind. Die faseroptischen Sonden **13** können in der Deckplatte **8** fixiert sein, und somit können alle Sonden in einem Arbeitsschritt eingesetzt oder abgenommen werden. Um den Reinigungsvorgang zu erleichtern, kann eine dünne, zur einmaligen Verwendung vorgesehene Metallfolie **9** zwischen den Zellen und der Abdeckeinrichtung verwendet werden. Diese Metallfolie wird nach jedem Test gewechselt. Je nach den gewünschten Messbedingungen können offene oder geschlossene Testzellen angewendet werden. Mehrere Böden mit Testzellen können in ein Druckgefäß eingesetzt werden, das dasselbe Gasgemisch enthält und dieselbe Temperatur und denselben Druck aufweist, während die flüssigen Gemische in den Testzellen verschieden sein könnten.

[0060] Eine große Zahl von Testzellen, die in einem einzigen Druckgefäß vorhanden sind, können mit einem kommerziell erhältlichen automatischen Dosierungsaufbau, der eine schnelle und genaue Zugabe aller Flüssigkeiten oder Flüssigkeitsgemische vornimmt, und gegebenenfalls einem analogen System für die Dosierung von Gasen verbunden sein. Dies ist in den Zeichnungen nicht gezeigt.

Die Röhreinheiten

[0061] Zum Mischen des Mediums und Entfernen von Gasbläschen von den Zellwänden wird ein U-förmiger Magnetmischer **11** oder ein ringförmiger Mag-

netmischer **15** oder irgendeine andere geeignete Mischvorrichtung in jede Zelle gegeben. Der U-förmige Magnetmischer rotiert um seine vertikale Achse, wenn er einem äußeren Magnetfeld ausgesetzt wird. Eine Kugel wird am Boden des U-Magneten verwendet, um die Reibung zu reduzieren und eine glatte Rotation zu erreichen. Der ringförmige Magnetmischer wird in der Zelle durch ein Magnetfeld auf- und abgezogen, wie es in [Fig. 3](#) gezeigt ist. Die Magnete können nach jedem Experiment gewaschen werden.

[0062] Geräte zur Erzeugung eines variablen Magnetfelds in jeder Zelle können in die Zellplatte integriert werden, wie es in [Fig. 5](#) gezeigt ist, oder durch eine andere Platte erreicht werden, die oberhalb oder unterhalb der Platte mit den Testzellen eingepasst wird. Diese zweite Platte kann mit beliebigen Geräten ausgestattet sein, die zum externen Aktivieren, Steuern oder Überwachen bestimmter Bedingungen des Inhalts der Zellen verwendet werden.

Das Nachweis/Überwachungs-System

[0063] In einer bevorzugten Ausführungsform beruht das Nachweissystem auf der Anwendung von optischen Fasern. Da die Intensität des reflektierten oder durchgelassenen Lichts eine Funktion der Konzentration von festen Strukturen vor der Sonde ist, kann die nachgewiesene, vom Sondenmessvolumen ausgehende Lichtintensität verwendet werden, um die Bildung von Feststoffen im Medium nachzuweisen. Dann wird die lokale Feststoffkonzentration auf der Grundlage der gemessenen Lichtintensität bestimmt. Die Geschwindigkeit des Feststoffwachstums wird auf der Grundlage der Änderungen der nachgewiesenen Lichtintensität unter Verwendung einer geeigneten Eichfunktion erhalten.

[0064] [Fig. 2](#) zeigt die Seitenansicht eines Schnittes in einem Mehrzellen-Testsystem, wobei in jeder Zelle **5** eine faseroptische Sonde **12** platziert ist. Die Mehrzellen-Testanordnung besteht hauptsächlich aus einem oder mehreren Böden, Platten oder Behältern **2** mit beliebiger Größe und Form mit einer bestimmten Zahl von Testzellen und entsprechenden optischen Fasern, wie in den [Fig. 2](#) und [Fig. 3](#) gezeigt ist. Der Boden ist eine Platte aus einem Leichtmetall, wie Aluminium, oder Hartplastik oder irgendeinem anderen geeigneten Material und enthält eine bestimmte Zahl von Zellen, die an beiden Enden offen sind. Eine Einwegmembran **10** kann verwendet werden, um das untere Zelloch **14** abzudecken, so dass nur das Einstromen von Kohlenwasserstoffgas gewährleistet ist, um den Druck innerhalb und außerhalb der Zelle auszugleichen. Das von jeder Sonde **13** ausgehende Signal wird aufgefangen, gespeichert und entweder parallel oder sequentiell verarbeitet.

[0065] In einer anderen Ausführungsform unter Verwendung von γ -Strahlung, wie es in [Fig. 4](#) gezeigt ist,

können Dichtemessungen eingesetzt werden, um die Bildung von festen Teilchen oder Strukturen in einem Medium nachzuweisen oder allgemein irgendeinen Dichtegradienten oder die Anwesenheit von Phasen mit unterschiedlichen Dichten nachzuweisen. Dies kann zum Beispiel dadurch erfolgen, dass man Dichtemessungen oder Bilder einer Zelle über die Zeit miteinander vergleicht. Wenn feste Strukturen gebildet werden, wird in den Bereichen mit angehäuften Feststoffen aufgrund der höheren Dichte solcher Strukturen ein kleinerer Signalwert erreicht. Dieses Messprinzip kann verwendet werden, um die Feststoffbildung in einem Mehrzellensystem nachzuweisen, das in einer Geometrie, wie sie in [Fig. 4](#) gezeigt ist, oder in irgendeiner anderen geeigneten Geometrie organisiert ist. In [Fig. 4](#) ist eine bestimmte Zahl von Zellen **5** organisiert, die einen oder mehrere Kreise in einem oder zwei Platten **2** bilden, die mit einer konstanten Rotationsfrequenz rotieren. Eine γ -Quelle **16** wird zwischen die rotierenden Platten gebracht. Die γ -Strahlen treten durch einen Kollimator und werden von einem oder mehreren CCD-Detektoren **17** nachgewiesen, die unterhalb und oberhalb der rotierenden Platten auf der Seite gegenüber der γ -Quelle platziert werden. Der aktive Bereich jedes Detektors ist auch gleich der Querschnittsfläche der Zelle. Ein externes Magnetfeld **18** lässt den Mischer **11** rotieren. Wenn die Platten rotieren, tritt jede Messzelle zwischen der γ -Quelle und den Detektoren hindurch, eine nach der anderen in rascher Folge, gegebenenfalls in vielen Cyclen, um zeitaufgelöste Informationen zu erhalten. Bei jedem Durchtritt wird die Dichteverteilung in den Zellen gemessen, und die Ergebnisse werden in einer Matrix sequentiell gesammelt, was die Basis für die Analyse ergibt.

[0066] Die Viskosität eines Gemischs wird durch die Bildung von festen Strukturen, wie Gashydraten, beeinflusst. Die Bewegungsgeschwindigkeit eines Objekts mit einer bestimmten Größe und Form in einem gegebenen Kraftfeld in dem Medium ist eine Funktion der Viskosität des Gemischs. [Fig. 5](#) zeigt die Anwendung dieses Prinzips kombiniert mit einem Verfahren zur Messung des Niveaus oder der Position des Mischers in der Zelle. Ein Metallring **19** wird als Mischer innerhalb der Messzelle verwendet. Der Mischer wird auf- und abgezogen, wobei man zum Beispiel ein Magnetfeld **22** verwendet, wie es in [Fig. 5](#) gezeigt ist. Das axiale Niveau oder die axiale Position des Mischers in der Zelle wird mit Hilfe von zwei oder mehr Detektoren **20**, **21** gemessen. Wenn der Mischer an einem Detektor vorbeikommt, wird aufgrund des geringen Widerstands des Mischers im Vergleich zu dem des Gemischs ein Strompuls gemessen. Die Geschwindigkeit des Mischers wird bestimmt, indem man den Abstand zwischen zwei benachbarten Detektoren durch die gemessene Zeitverzögerung zwischen zwei Strompulsen dividiert. Änderungen der Viskosität des Gemischs werden bestimmt, indem man die gemessenen Geschwindig-

keiten mit einem eingestellten Wert für das Gemisch vergleicht.

[0067] Wenn eine Platte, die Zellen enthält, offen oder transparent ist, kann jeder sichtbare Kontrast, der in einer Zelle auftritt, durch die Verwendung von einer oder mehreren Video- oder IR-Kameras **23** geprüft und überwacht werden, wie es in [Fig. 6](#) gezeigt ist. Die Kameras können innerhalb oder durch ein Sichtfenster **24** außerhalb des Druckgefäßes montiert sein. Sichtbare Kontraste können in jeder Zelle durch irgendein geeignetes Mittel erhalten werden, z.B. durch Verwendung von Schwimmern oder Magnetrührern, die die Viskosität, das Niveau der flüssigen Phase oder die Temperaturen markieren. Mit einer geeigneten Bildverarbeitung können Änderungen in den Zellen automatisch überwacht werden.

Die parallel Datenverarbeitungs- und -interpretationseinheit

[0068] Das Ergebnis der obigen Anordnungen ist ein System, das eine bestimmte Zahl von völlig getrennten parallelen Messeinheiten mit denselben Messbedingungen, wie Druck, Temperatur und zugeführtes Gasgemisch, enthält. In einem solchen System werden die Messungen in allen Zellen gleichzeitig oder nacheinander durchgeführt. Für die parallele Datenverarbeitung und Interpretation der Daten kann jedes geeignete Computer- und Datenprogramm verwendet werden. Änderungen an einer Testzelle werden vorzugsweise bestimmt, indem man die gemessene Interpretation mit einem eingestellten Wert für die Zelle vergleicht, der zu Beginn des Experiments erhalten wurde.

[0069] Zusätzliche Vorteile dieser Erfindung hängen in erster Linie mit dem großen Rationalisierungszuwachs zusammen, was entsprechend große wirtschaftliche Einsparungen ergibt. Die Einsparungen betragen schätzungsweise 90 bis 99%. Mit anderen Worten, entweder werden die mit einem gegebenen Testprogramm verbundenen Kosten um 90 bis 99% reduziert, oder es ist möglich, innerhalb eines gegebenen Budgets zehn- bis hundertmal so viele Tests durchzuführen. Ein solcher automatisierter Aufbau ermöglicht es, z.B. 1000 oder mehr Tests/Experimente gleichzeitig durchzuführen, und ist somit für alle Forschungslabors sehr nützlich.

[0070] Die oben angegebene Beschreibung der bevorzugten Ausführungsformen ist lediglich als Beispiel für mögliche Ausgestaltungen anzusehen, und die angegebenen Maße und anderen Einzelheiten sollen nicht als Einschränkungen der Erfindung angesehen werden.

[0071] Die folgenden Beispiele sollen nicht als die Erfindung einschränkend angesehen werden; sie dienen nur als Beispiele, die sich auf die Verwendung

der Erfindung zum Nachweis der Gashydratbildung beziehen.

Beispiel 1

[0072] Ein Aufbau für den Nachweis der Gashydratbildung wurde in einem Aluminiumzylinder **25** mit 10 mm dicken Wänden, wie er in [Fig. 7](#) gezeigt ist, durchgeführt. Die Zelle **25** war oben offen mit einem inneren Durchmesser von 20 mm und einer inneren Zelhöhe von 40 mm. Die Zelle wurde mit dem zu untersuchenden Flüssigkeitsgemisch **27** gefüllt. Zum Mischen des Zellinhalts wurde ein speziell gestalteter Magnetmischer **11** in die Zelle gegeben. Die Rotationsfrequenz des Mixers wurde durch einen Magnetrührer gewählt und gesteuert. Um das flüssige Gemisch abzukühlen, wurde die Zelle in ein Bett aus einem Eis-Wasser-Gemisch gegeben. Die Zelltemperatur wurde mit einem Thermoelement **26** gemessen, das in der Nähe der Innenseite der Zellwand befestigt ist.

[0073] Die optische Sonde **12** wurde durch die Öffnung an der Oberseite der Zelle in die Zelle **25** eingesetzt und durch eine äußere Trägeranordnung in ihrer Position fixiert.

[0074] Die Experimente wurden durch zwei verschiedene optische Verfahren durchgeführt. Eines beruhte auf dem Licht, das von der Oberfläche eines Griiffs **28** reflektiert wurde, der an einem der Mischblätter **11** fixiert war, wie in [Fig. 8](#) gezeigt ist. Wenn der Griff an der Sonde vorbeikommt, wird das Laserlicht von seiner Oberfläche reflektiert, was zu einer beträchtlichen Erhöhung des empfangenen Signals führt, die auch als Signalspitze gesehen wird. Die Frequenz der nachgewiesenen Signalspitze entspricht der Rotationsfrequenz des Mixers **11**. Bei konstantem Magnetfeld und konstanter Viskosität des flüssigen Gemischs ist die Rotationsfrequenz des Mixers konstant. Alle Änderungen der Viskosität des flüssigen Gemischs bei konstantem Magnetfeld beeinflussen die Rotationsfrequenz des Mixers. Änderungen der Viskosität des Gemischs zeigen die Bildung von festen Strukturen, wie Gashydraten, an. Einer der Vorteile dieses Verfahrens besteht darin, dass das vom Griff **28** reflektierte Laserlicht unabhängig von der Farbe oder Klarheit des flüssigen Gemischs ist. Der Grund dafür ist, dass sich der Griff stets oberhalb des Flüssigkeitsniveaus befindet.

Beispiel 2

[0075] Das andere Verfahren beruhte auf der Reflexion und Abschwächung des Lichts, das von einem Spiegel oder einer glänzenden Oberfläche **30** ausgeht, der bzw. die in einem bestimmten Abstand von der Sondenspitze senkrecht zur Endfläche der Sonde **12** angeordnet ist, wie es in [Fig. 9](#) gezeigt ist. Zum

Mischen des Zellinhalts wurde ein Magnetmischer **29** in die Zelle gegeben. Die Intensität des empfangenen Lichts ist eine Funktion der Transparenz des Mediums zwischen der Sonde und dem Spiegel. Bei Verwendung dieser Technik zeigen alle Änderungen der Transparenz des flüssigen Gemischs **27** die Bildung von festen Strukturen an.

[0076] Die Zelle **25** wurde bei Raumtemperatur mit dem flüssigen Gemisch **27** gefüllt. Die Messungen wurden bei konstanter Rotationsfrequenz des Mixers begonnen. Die Rotationsfrequenz des Magnetmischers wurde während der gesamten Experimente bei etwa 500 Umdrehungen pro Minute konstant gehalten. Beide Experimente wurden bei Atmosphärendruck durchgeführt. Die Experimente wurden unter Verwendung eines CCl_3F -Wasser-Gemischs mit einem Volumenverhältnis von 50/50 durchgeführt. Dieselbe Apparatur kann für Systeme mit erhöhtem Druck verwendet werden, wenn eine oder mehrere Zellen in ein Druckgefäß gebracht werden.

Beispiel 3: Frequenzmessungen

[0077] Eine Frequenz-Zeitreihenmessung wurde durchgeführt, die im Allgemeinen ein konstantes Hintergrundsignalniveau und mehrere Signalspitzen, die dem Durchgang des Griiffs **28** entsprechen, enthielt. Da die Breite des empfangenen Signals und die Zahl der Spitzen pro Zeiteinheit von der Rotationsfrequenz des Griiffs abhängen, erfasst dieses Verfahren alle Änderungen der Viskosität des flüssigen Gemischs oder der Rotationsfrequenz. Zur Interpretation der empfangenen Frequenzmessdaten wurden die Flächen unter allen Kurven, die einen bestimmten eingestellten Wert pro Zeiteinheit kreuzen, berechnet. [Fig. 10](#) zeigt ein Histogramm der Hydratbildung unter Verwendung eines CCl_3F -Wasser-Gemischs auf der Grundlage der berechneten mittleren Signalewerte. Die linke vertikale Achse gibt die Temperatur in der Zelle an, während die rechte vertikale Achse die Verteilung des von der optischen Sonde ausgehenden Signals zeigt. Die optische Sonde sammelt die vom Griff am Mischer ausgehenden Reflexionen, die die Viskosität des Gemischs anzeigen. Wie in [Fig. 10](#) gezeigt ist, ist die Temperatur, die durch die dicke Linie angezeigt wird, in den ersten 100 Sekunden konstant bei etwa 23°C. Die entsprechende, von der optischen Sonde ausgehende Messung, die in der Figur durch die dünne Linie angezeigt wird, zeigt ebenfalls eine konstante Viskosität des Gemischs. Wenn die Temperatur auf etwa 3°C reduziert wird, wird eine drastische Änderung der Viskosität des Gemischs bei 170 Sekunden gemessen, was den Beginn der Hydratbildung anzeigt. Die Viskosität erhöht sich bei einer Temperatur von etwa null, wenn mehr Hydrate gebildet werden. Ein leichter Anstieg im Temperaturprofil zeigt die Wärmeerzeugung während der Hydratbildung an. Schließlich entspricht der letzte chaotische Abschnitt im Diagramm bei 320 Sekunden der

vollen Blockierung der Zelle durch Hydrate.

[0078] Die Zeit der Hydratbildung vom Auftreten der ersten Hydrate bis zur vollen Blockierung der Zelle wird aus demselben Diagramm erhalten. Solche Informationen sind z.B. auch für die Untersuchung kinetischer Inhibitoren sehr interessant.

Beispiel 4: Konzentrationsmessungen

[0079] Die Abschwächung von Licht wurde verwendet, um die Hydratbildung in einem Aufbau, wie er in Beispiel 2 beschrieben ist, zu messen. Wie in [Fig. 11](#) gezeigt ist, ist das zur Sonde reflektierte Licht bei einer konstanten Temperatur von etwa 6°C konstant. Nach etwa 1750 Sekunden wird die Temperatur auf etwa null reduziert, die Hydrate beginnen sich zu bilden und wechselwirken mit dem Licht, das sich durch die Lösung ausbreitet. Dies führt zur Abschwächung des gemessenen reflektierten Lichts und kann verwendet werden, um die Hydratbildung anzuzeigen. Es sei angemerkt, dass dieses Phänomen von der Sonde nachgewiesen wurde, während die visuellen Beobachtungen ein transparentes flüssiges Gemisch anzeigten. Das meiste Licht wurde lange vor der vollen Blockierung der Zelle blockiert. Die fortgesetzte Erhöhung im Temperaturprofil zeigt die Bildung von mehr Hydratteilchen an, die mit diesem Verfahren nicht nachgewiesen werden können.

[0080] Die obigen Beispiele wurden ohne erhöhten Druck durchgeführt, da es ein paar Systeme gibt, die Gashydrate bei 1 bar und bei Temperaturen von wenig über 1°C bilden können. Die Verfahren können jedoch auch in Hochdrucksystemen verwendet werden, da sie dann nur eine Druckverbindung für das Faserkabel durch das Druckgefäß hindurch erfordern. Jede Sonde ist billig, und die Zahl der Testzellen im Druckgefäß kann leicht auf die gewünschte Zahl ausgedehnt werden. Außerdem kann jede Zelle leicht in den Abmessungen 1 × 2 cm hergestellt werden.

[0081] Nachdem bevorzugte Ausführungsformen der Erfindung beschrieben wurden, wird sich der Fachmann darüber im Klaren sein, dass auch andere Ausführungsformen, die die Konzepte beinhalten, verwendet werden können. Diese und weitere Beispiele der Erfindung, die oben erläutert wurden, sollen nur beispielhaft sein, und der tatsächliche Umfang der Erfindung ist anhand der folgenden Ansprüche zu bestimmen.

Patentansprüche

1. Multitestanordnung zur Bewertung, zum Nachweis und zur Überwachung von Vorgängen unter erhöhtem Druck, gekennzeichnet durch:
– ein Druckgefäß (1);
– Einrichtungen zum Steuern der Temperatur und des

Drucks in dem Druckgefäß;

– eine Menge von Testzellen (4), die auf einem oder mehreren Böden oder Platten (2) organisiert sind, welche innerhalb des Druckgefäßes angeordnet sind;

– Einrichtungen zum Einfüllen von Testproben in die Testzellen vor der Kompression; und

– Einrichtungen zum Nachweis und zur Überwachung des Inhalts jeder einzelnen Testzelle in situ.

2. Multitestanordnung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Testzellen (4) mit einem zur einmaligen Verwendung vorgesehenen Einsatz oder einer Auskleidung (3) ausgekleidet sind.

3. Multitestanordnung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Grad der Wechselwirkung zwischen dem Inhalt der einzelnen Testzellen und zwischen den einzelnen Testzellen und der Atmosphäre in dem Druckgefäß steuerbar ist.

4. Multitestanordnung gemäß Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass der Inhalt der einzelnen Testzellen vollständig mit der Atmosphäre in dem Druckgefäß wechselwirkt.

5. Multitestanordnung gemäß Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass es keine Wechselwirkung zwischen dem Inhalt der einzelnen Testzellen gibt.

6. Multitestanordnung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Nachweis- und Überwachungseinrichtungen eine Menge von Vorrichtungen umfassen, die sich auf einer beliebigen Seite eines Testzellenbodens (2) befinden, um den Inhalt der einzelnen Testzellen zu überwachen oder damit wechselzuwirken.

7. Multitestanordnung gemäß Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass sich in jeder Testzelle ein passend geformter Magnetrührer (11, 15, 19) befindet, um das Medium während des Betriebs zu durchmischen und Gasbläschen von den Zellwänden zu entfernen.

8. Multitestanordnung gemäß Anspruch 7, gekennzeichnet durch Nachweiseinrichtungen (21, 22) außerhalb der Testzelle zur Wahrnehmung der Bewegung des Magnetrührers (19) innerhalb der Testzelle als Maß für die Viskosität des Inhalts der Testzelle.

9. Multitestanordnung gemäß Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Nachweis- und Überwachungseinrichtungen optische Fasersonden (12) umfassen, die sich in jeder Testzelle (4) befinden.

10. Multitestanordnung gemäß Anspruch 6, da-

durch gekennzeichnet, dass die Nachweis- und Überwachungseinrichtungen eine γ -Quelle (16), die sich auf einer Seite der Testzellsböden (2) befindet, und einen oder mehrere Detektoren (17), die sich auf der anderen Seite der Böden gegenüber der γ -Quelle befinden, umfassen.

von Kohlenwasserstoff und Wasser.

Es folgen 11 Blatt Zeichnungen

11. Multitestanordnung gemäß Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Nachweis- und Überwachungseinrichtungen eine oder mehrere Aufzeichnungsvorrichtungen, wie eine Videokamera, IR-Kamera oder optische Fasern, umfassen, um sichtbare Reaktionen oder andere Ereignisse, wie Temperaturänderungen, in allen Testzellen gleichzeitig zu beobachten.

12. Multitestanordnung gemäß Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass in jeder einzelnen Testzelle ein geeigneter Marker angeordnet ist, der einen sichtbaren Kontrast im Bild der Aufzeichnungsvorrichtung ergibt.

13. Verwendung der Multitestanordnung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 12 zum Nachweis der Bildung von festen Strukturen in Kohlenwasserstoffsystemen.

14. Verwendung der Multitestanordnung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 12 zum Nachweis der Bildung von festen Strukturen in Gemischen von Kohlenwasserstoff und Wasser.

15. Verwendung der Multitestanordnung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 12 zum Nachweis einer Phasentransformation in Kohlenwasserstoffsystemen.

16. Verwendung der Multitestanordnung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 12 zum Nachweis einer Phasentransformation in Gemischen von Kohlenwasserstoff und Wasser.

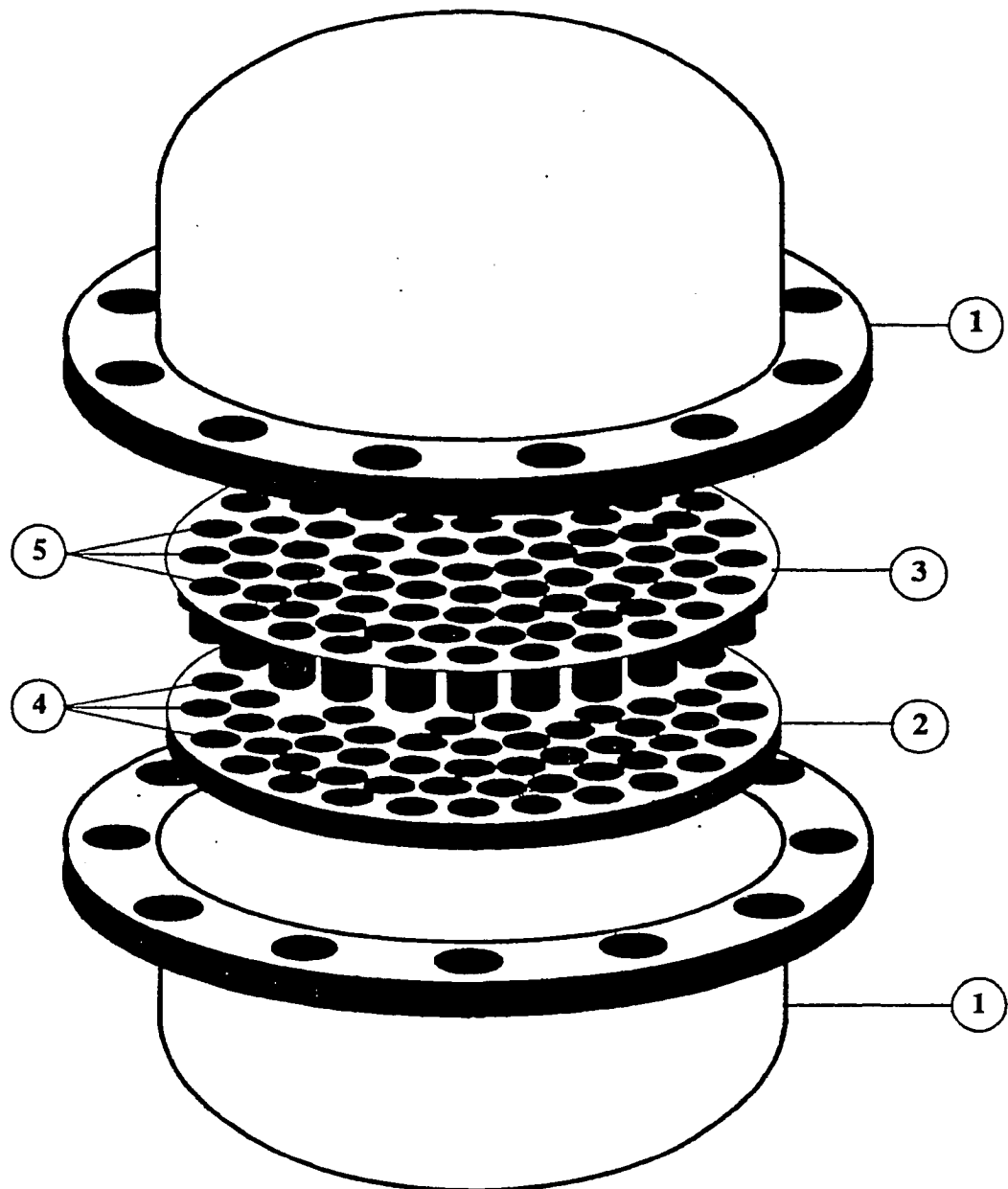
17. Verwendung der Multitestanordnung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 12 zum Testen von Inhibitoren der Bildung von festen Strukturen in Kohlenwasserstoffsystemen.

18. Verwendung der Multitestanordnung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 12 zum Testen von Inhibitoren der Bildung von festen Strukturen in Gemischen von Kohlenwasserstoff und Wasser.

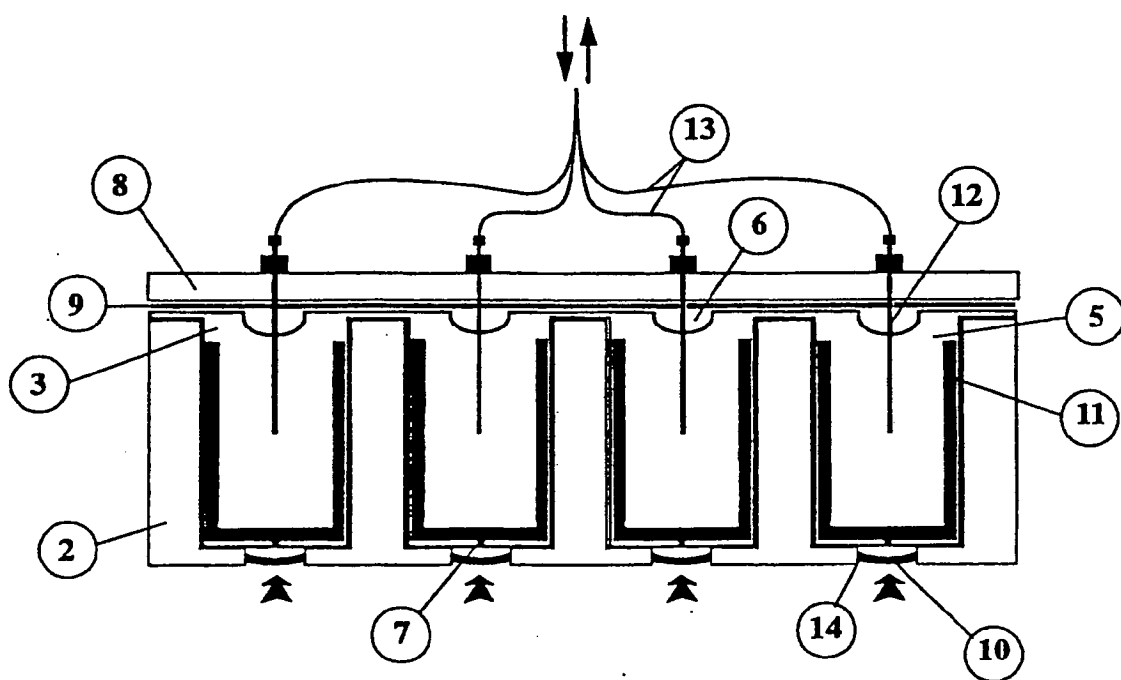
19. Verwendung der Multitestanordnung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 12 zum Testen von Inhibitoren der Bildung von Gashydraten in Kohlenwasserstoffsystemen.

20. Verwendung der Multitestanordnung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 12 zum Testen von Inhibitoren der Bildung von Gashydraten in Gemischen

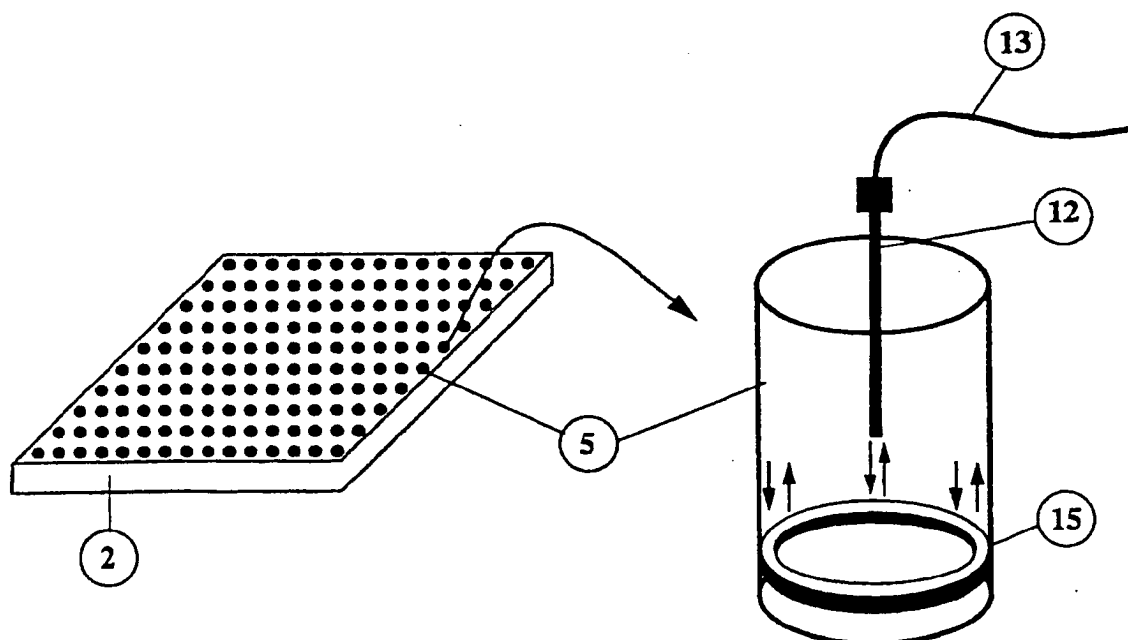
Figur 1



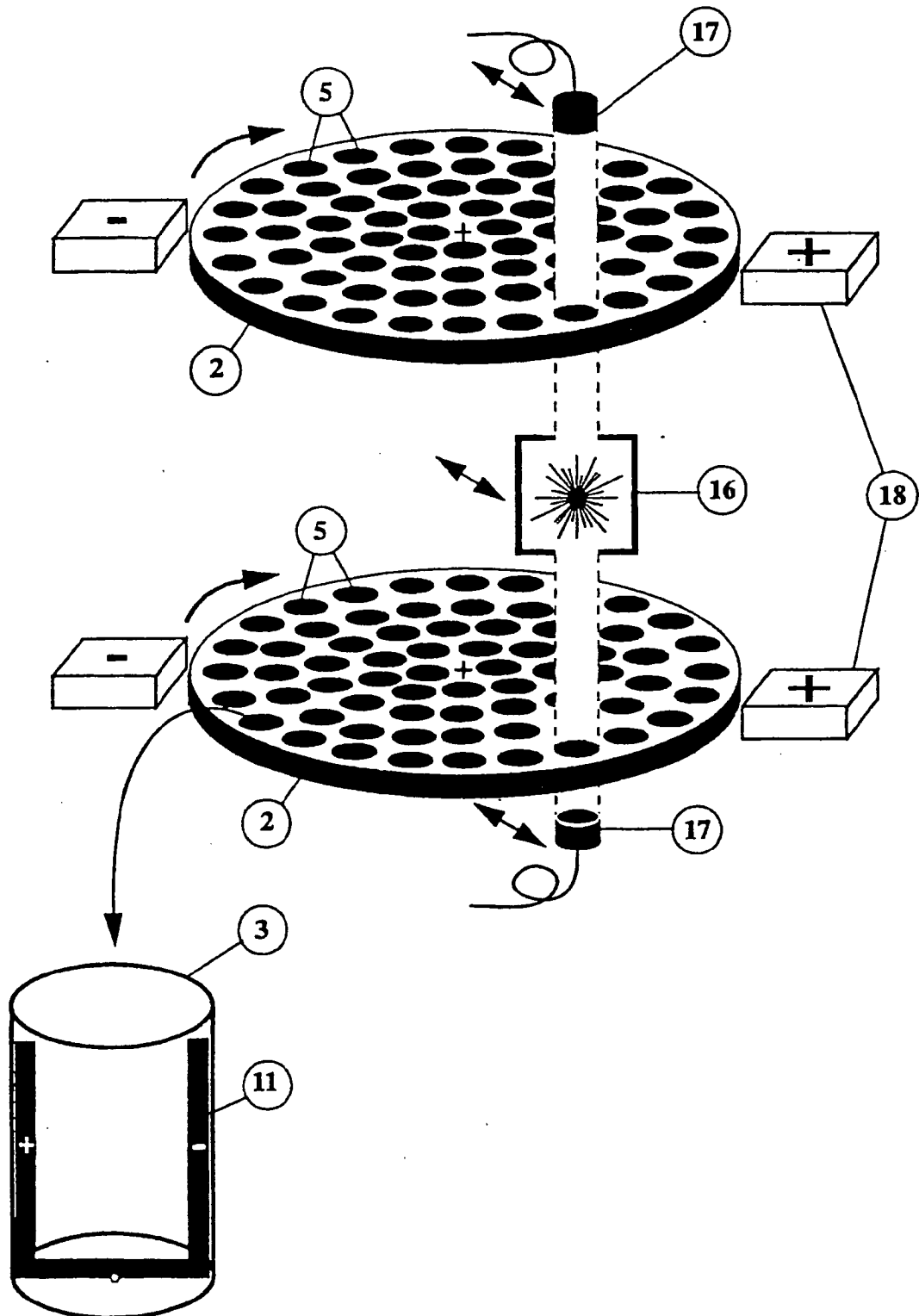
Figur 2



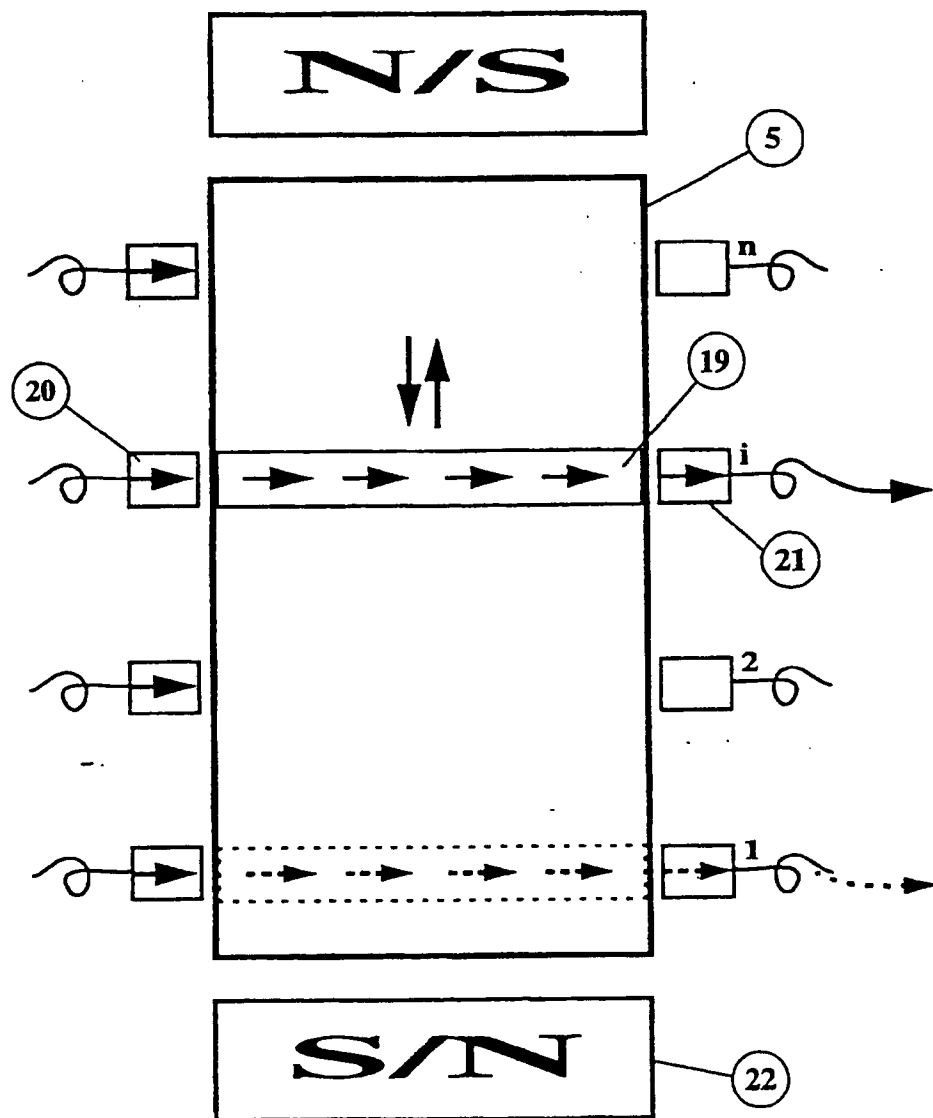
Figur 3



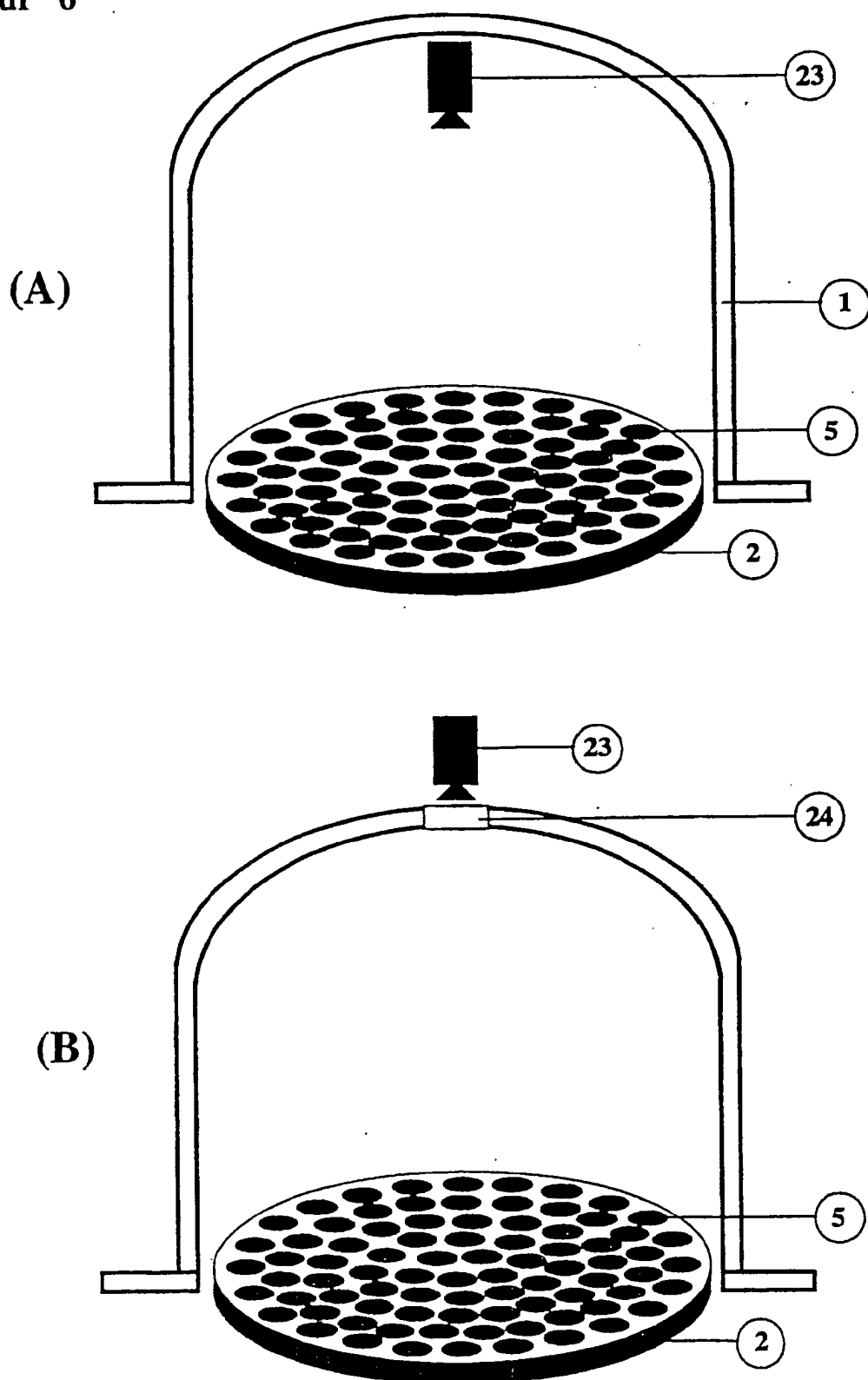
Figur 4



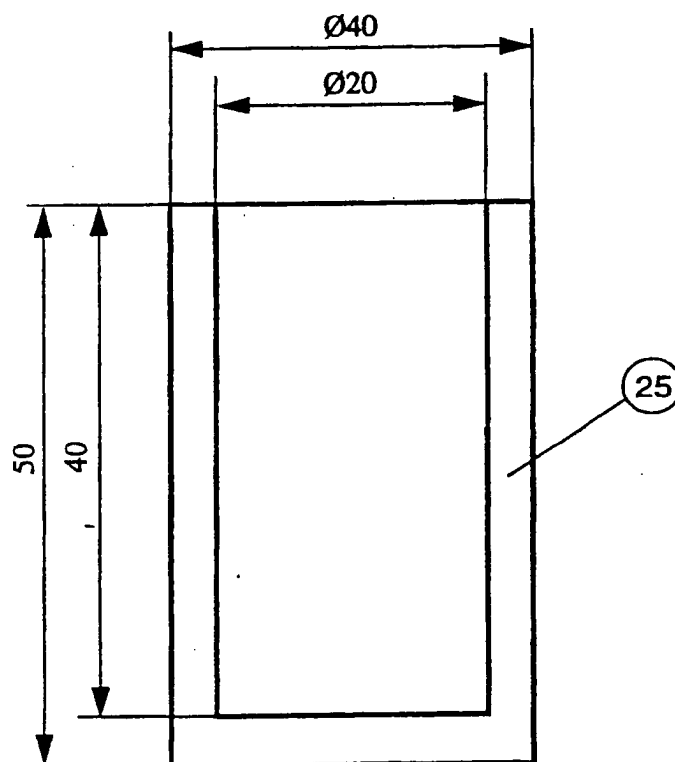
Figur 5



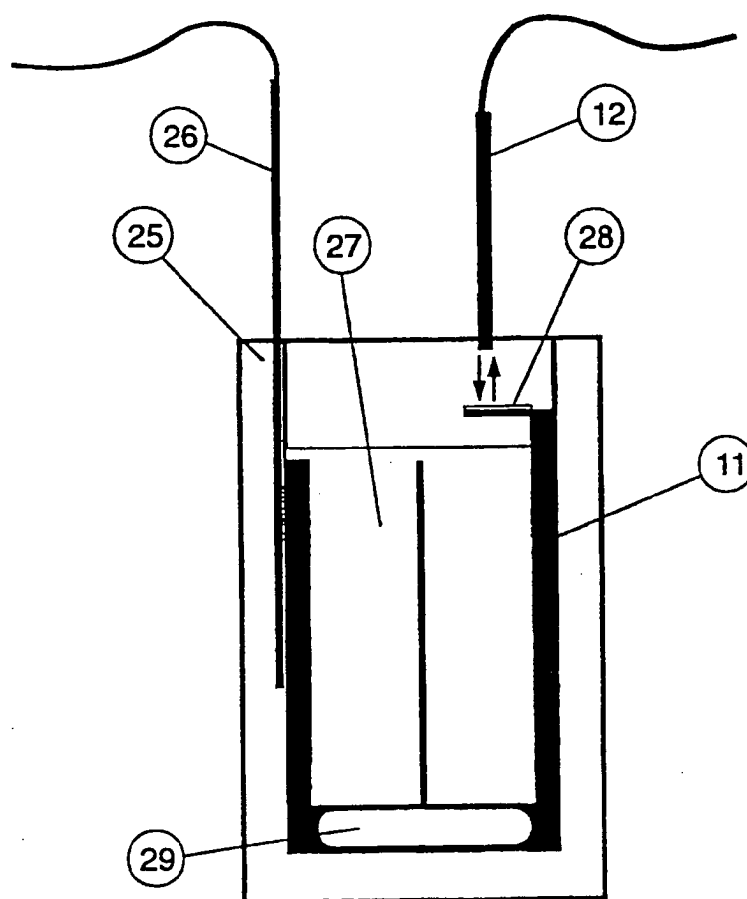
Figur 6



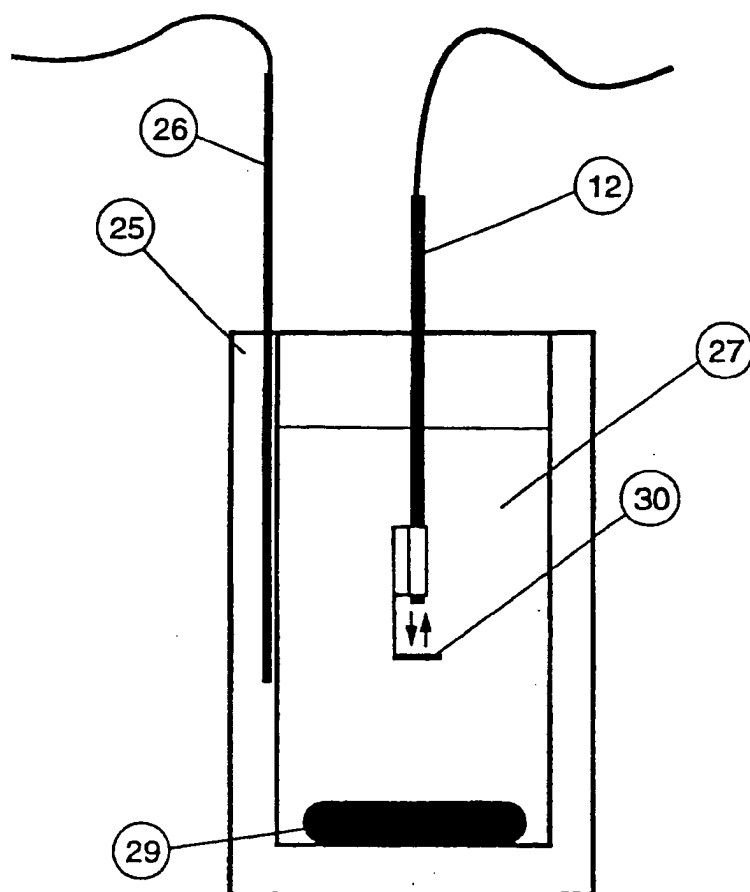
Figur 7



Figur 8

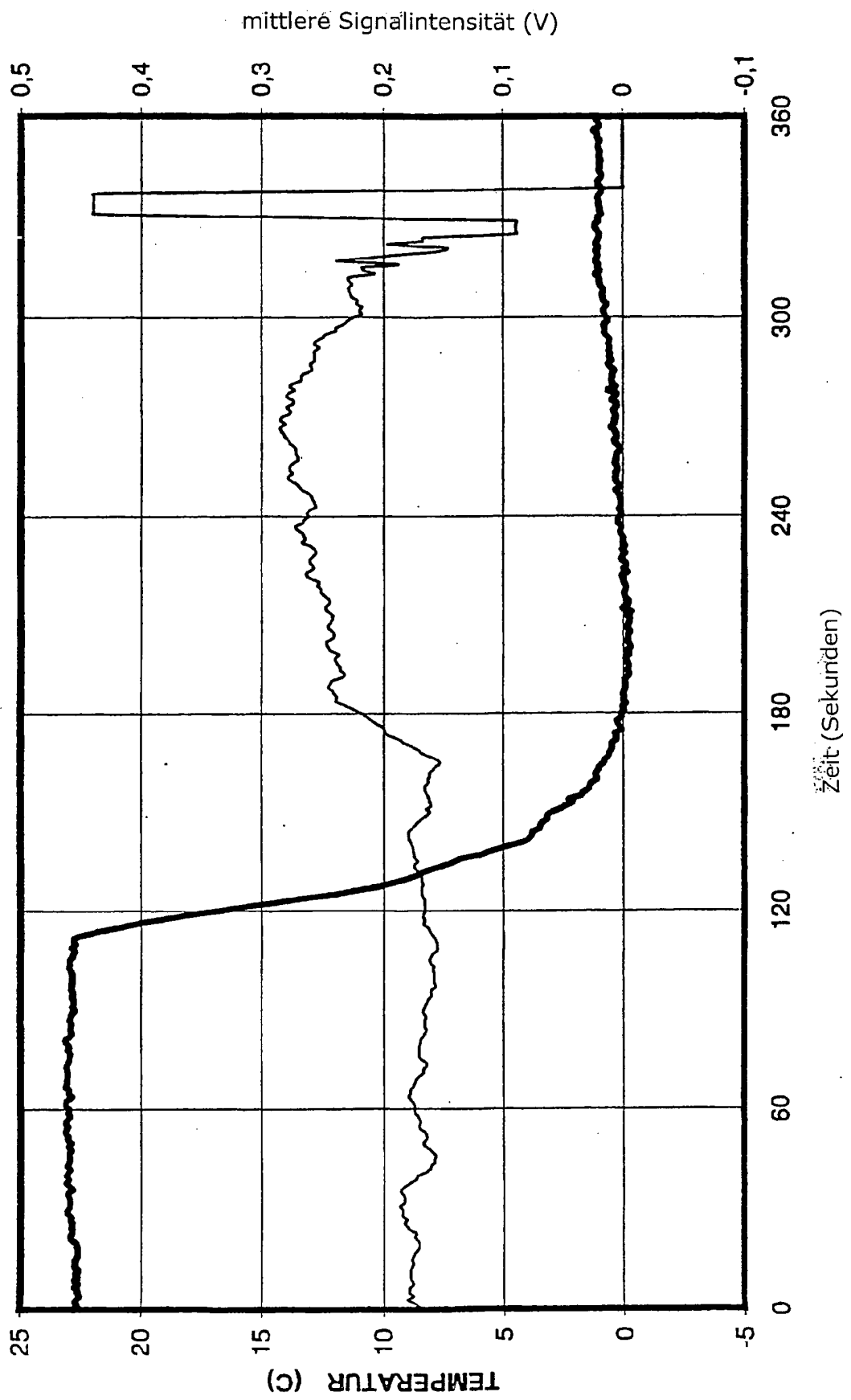


Figur 9



Figur 10

R11-Wasser



Figur 11

R11-Wasser (Spiegel)

