

AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA
im. Stanisława Staszica w Krakowie

WYDZIAŁ INŻYNIERII MECHANICZNEJ I ROBOTYKI

MONOGRAFIE

OCHRONA I INŻYNIERIA ŚRODOWISKA
ZRÓWNOWAŻONY ROZWÓJ

NR 37



PROBLEMY INŻYNIERII MECHANICZNEJ I ROBOTYKI

PROBLEMS OF MECHANICAL ENGINEERING AND ROBOTICS

KRAKÓW 2008

TECHNICZNO – EKONOMICZNE ASPEKTY METODY ADSORPCYJNEGO MAGAZYNOWANIA GAZU ZIEMNEGO

*Leszek CZEPIRSKI**

Streszczenie: Niekorzystny bilans paliw ciekłych i prognozy struktury ich zużycia na najbliższych kilkadziesiąt lat stwarzają konieczność poszukiwania alternatywnych źródeł energii dla rozlicznych zastosowań w tym także dla zasilania silników pojazdów mechanicznych. Analiza aktualnego stanu wiedzy daje podstawy do stwierdzenia, że perspektywnym paliwem gazowym może stać się metan (gaz ziemny). Głównym czynnikiem ograniczającym efektywne wykorzystanie metanu jako paliwa jest jego niska gęstość. Np. przy typowym ciśnieniu magazynowania sprężonego gazu ziemnego (15 - 20 MPa) jego gęstość energii stanowi tylko około 20% energii benzyny. Realnych możliwości wykorzystania gazu ziemnego jako paliwa należy szukać w obniżeniu kosztów sprężania bez równoczesnego zmniejszania gęstości magazynowej w zbiornikach. Istotną rolę może tu odegrać zastosowanie technologii adsorpcyjnej. Z badań nad adsorpcją gazów w porowatych ciałach stałych pod zwiększonym ciśnieniem wynika, że w określonych warunkach objętość gazu, który mieści się w zbiorniku wypełnionym adsorbentem, może nawet kilkakrotnie przewyższać objętość gazu w zbiorniku bez adsorbentu przy tym samym ciśnieniu magazynowania. W ten sposób wykorzystanie adsorbentów może sprzyjać obniżeniu masy i wymiarów zbiorników magazynowych sprężonego gazu, jak również zmniejszeniu strat energii dzięki możliwości sprężania gazu do niższych wartości ciśnienia. W pracy przeanalizowano problematykę związaną z doбором adsorbentów i badaniami właściwości eksploatacyjnych układów adsorpcyjnego magazynowania.

WPROWADZENIE

Względy ekonomiczne (niekorzystny bilans paliw ciekłych i prognozy struktury ich zużycia na najbliższych kilkadziesiąt lat) i ekologiczne (poprawa jakości powietrza atmosferycznego) powodują konieczność poszukiwania alternatywnych źródeł energii dla rozlicznych zastosowań w tym także dla zasilania silników pojazdów mechanicznych. Przyszłościowym paliwem gazowym, stosowanym jako zamiennik paliw ciekłych, może stać się metan (z gazu ziemnego, gazów uzyskiwanych w procesie zgazowania węgla, rozkładu biomasy). Zainteresowanie metanem wynika z jego dostępności i relatywnie niskiej ceny; już obecnie istnieją realne możliwości wykorzystania tego paliwa w motoryzacji (jak się szacuje kilkaset tysięcy pojazdów różnego typu, głównie we Włoszech, USA i Nowej Zelandii, zasilanych jest sprężonym gazem ziemnym). Do niewątpliwych zalet paliw gazo-

* Wydział Paliw i Energii, AGH – Kraków

wych należy zaliczyć zmniejszenie zagrożenia środowiska naturalnego, dłuższą żywotność silnika oraz większe bezpieczeństwo podczas wypadków. Wadą jest natomiast większy ciężar, ze względu na zbiorniki gazu, mniejsze przyspieszenia pojazdów oraz bardziej, niż dla paliw ciekłych skomplikowany system dystrybucji [1–2].

Głównym czynnikiem ograniczającym efektywne wykorzystanie metanu i wodoru jako paliw jest ich niska gęstość. Np. przy typowym ciśnieniu magazynowania sprężonego gazu ziemnego (15–20 MPa) jego gęstość energii stanowi tylko około 20% energii benzyny. Wysokociśnieniowe magazynowanie gazu ziemnego, chociaż z powodzeniem wypróbowane w pojazdach, wymaga kosztownego wielostopniowego sprężania. Gęstość energii skroplonego gazu ziemnego stanowi już 65% energii benzyny, ale stosowanie magazynowania kriogenicznego wymaga poważnych nakładów energetycznych związanych z procesem skraplania. Poza tym duże stosunkowo straty parowania czynią ten sposób praktycznie nieprzydatnym dla celów motoryzacji. Realnych możliwości wykorzystania gazu ziemnego jako paliwa należy szukać w obniżeniu kosztów sprężania bez równoczesnego zmniejszania gęstości magazynowej w zbiornikach. Istotną rolę może tu odegrać zastosowanie technologii adsorpcyjnej.

ADSORPCYJNE MAGAZYNOWANIE GAZU ZIEMNEGO

Zjawisko adsorpcji kojarzone jest zwykle z procesami rozdzielania wykorzystującymi różnice w selektywności pochłaniania składników z fazy gazowej lub ciekłej. Równie ważną jak selektywność charakterystyką układu adsorpcyjnego jest znacznie większa gęstość fazy zaadsorbowanej w porównaniu z fazą objętościową. Jest to wynikiem podwyższenia potencjału adsorpcyjnego na granicy faz gaz – ciało stałe w wyniku działania sił Van der Waalsa.

Z badań nad adsorpcją trudno skraplających się gazów w porowatych ciałach stałych (węgiel aktywny, sita molekularne, żel krzemionkowy) pod zwiększonym ciśnieniem wynika, że w określonych warunkach objętość gazu, który mieści się w zbiorniku wypełnionym adsorbentem, może nawet kilkakrotnie przewyższać objętość gazu w zbiorniku bez adsorbentu pod tym samym ciśnieniem magazynowania [3–7].

Optymalizacja adsorpcyjnych układów magazynowania związana jest głównie z doбором typu adsorbentu zapewniającego maksymalną pojemność magazynową. Jak stwierdzono, najbardziej efektywnymi adsorbentami w procesach adsorpcyjnego magazynowania są różne rodzaje węgla aktywnego o silnie rozwiniętej strukturze mikroporowatej. Dla węgla aktywnego w zakresie ciśnienia 2–5 MPa gęstość magazynowa może wzrosnąć nawet 3-krotnie w porównaniu ze zbiornikiem bez wypełnienia.

Dla zobrazowania tej tezy przytoczono wyniki badań własnych nad wykorzystaniem węgla aktywnego w układach adsorpcyjnego magazynowania metanu. Do

badania wybrano próbki granulowanego i ziarnistego węgla aktywnego różniące się rodzajem surowca, z którego zostały wytworzone i sposobem otrzymywania. Parametry tekstury badanych adsorbentów wyznaczono z pomiarów adsorpcyjnych (izotermy adsorpcji i desorpcji par azotu w 77K) i densymetrycznych (gęstość rzeczywista – metodą helową, gęstość pozorna – metodą rtęciową, gęstość nasypowa).

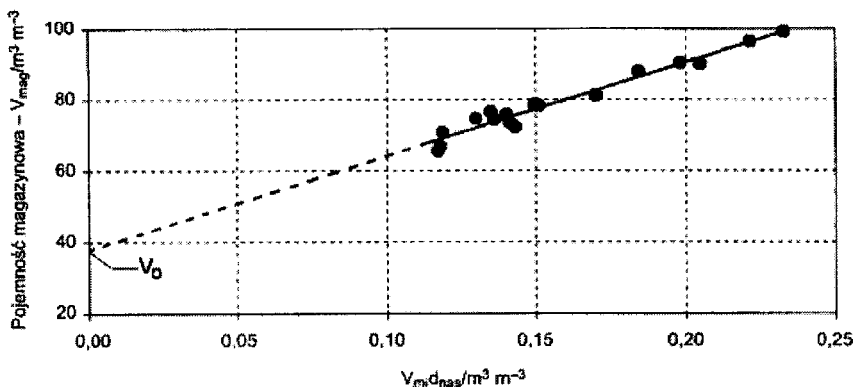
W celu wyznaczenia pojemności magazynowej badanej próbek względem metanu wykorzystano zmodyfikowaną aparaturę typu objętościowego, posługując się metodą desorpcyjną umożliwiającą pomiar ilości zmagazynowanego gazu od założonej wartości ciśnienia początkowego.

W pomiarach wykonanych w temperaturze 295K przyjęto dla ciśnienia początkowego wartość 3,5 MPa. Wartość tę wybrano, kierując się również względami utylitarnymi. W adsorpcyjnym układzie magazynowania można bowiem wyeliminować kosztowne systemy wysokociśnieniowego sprężania i zastąpić je napełnianiem zbiorników za pomocą niewielkich dwustopniowych kompresorów lub nawet bezpośrednio z sieci gazowych (np. gazociągów magistralnych).

Miarą pojemności magazynowej w zbiorniku wypełnionym stałym adsorbentem jest całkowita ilość gazu zawartego w układzie. W wielkości tej mieszczą się gaz zaadsorbowany oraz gaz sprężony w ziarnie sorbentu i przestrzeni międzyziarnowej.

Jako miarę przyrostu pojemności magazynowej przyjęto wielkość współczynnika nadmiaru gazu: $F = V_{\text{mag}}/V_0$, gdzie: V_{mag} – pojemność magazynowa w zbiorniku z adsorbentem, V_0 – pojemność magazynowa zbiornika bez wypełnienia adsorbentu w tych samych warunkach ciśnienia i temperatury.

Na rysunku 1 przedstawiono zależność pojemności magazynowej pod ciśnieniem 3,5 MPa od wprowadzonego parametru.



Rys. 1. Zależność pojemności magazynowej metanu od parametru $V_{mi} \cdot d_{nas}$

Charakterystyki adsorpcyjne i densymetryczne badanych próbek oraz parametry magazynowania metanu zestawiono w tabeli 1.

Przytoczone dane potwierdzają spostrzeżenie, że to parametry densymetryczne w powiązaniu z rozwinięciem układu mikroporów decydują o efektywności maga-

zynowania. Próby oceny a priori przydatności węgla aktywnego do celów magazynowania na podstawie znajomości parametrów adsorpcyjnych i densymetrycznych budzą wątpliwości odnośnie przyjmowanych założeń lub nie uwzględniają ich wzajemnych korelacji. W celu znalezienia takiej zależności, jako parametr umożliwiający porównanie różnych rodzajów węgla aktywnego, zaproponowano iloczyn objętości mikroporów i gęstości nasypowej. Umownie ma on charakteryzować zawartość mikroporów w całej objętości zbiornika i dawać możliwość porównywania adsorbentów, zwłaszcza o różnych rozmiarach ziarna.

Tabela 1. Właściwości badanych próbek węgla aktywnego oraz parametry magazynowania metanu pod ciśnieniem 3,5 MPa w temperaturze 295K

Próbka	Gęstość rzeczywista d_{He} [g cm ⁻³]	Gęstość pozorna d_{Hg} [g cm ⁻³]	Gęstość nasypowa d_{nas} [g cm ⁻³]	Objętość mikroporów V_{mi} [cm ⁻³ g ⁻¹]	Powierzchnia właściwa S_{BET} [m ² g ⁻¹]	Współczynnik nadmiaru gazu F
1	2,216	0,671	0,381	0,611	1830	2,54
2	1,777	0,450	0,204	0,582	1850	1,81
3	2,300	0,663	0,437	0,469	1280	2,31
4	2,181	0,853	0,451	0,440	1200	2,32
5	1,978	1,011	0,552	0,401	1140	2,47
6	2,209	0,700	0,336	0,387	944	1,91
7	2,063	0,791	0,380	0,355	838	1,96
8	2,438	0,787	0,516	0,330	830	2,08
9	2,209	0,851	0,437	0,328	803	1,85
10	2,180	0,949	0,463	0,305	724	1,88
11	2,402	0,630	0,447	0,304	886	1,90
12	2,366	0,726	0,467	0,300	855	1,94
13	2,314	0,800	0,507	0,295	837	2,01
14	2,314	0,805	0,625	0,295	837	2,25
15	2,289	0,828	0,515	0,291	802	2,01
16	2,254	0,845	0,530	0,285	769	2,01
17	2,056	0,945	0,431	0,272	615	1,68
18	2,134	0,950	0,466	0,253	597	1,71

Dla serii badanych próbek uzyskana zależność jest prostoliniowa ze współczynnikiem korelacji równym 0,981. Rzędna wykresu odpowiada pojemności magazynowej w zbiorniku nie zawierającym adsorbentu w tych samych warunkach ciśnienia i temperatury. Taki parametr pozwala, w sposób pełniejszy niż dotąd proponowane, oceniać przydatność węgla aktywnego do adsorpcyjnego magazynowania gazów na podstawie znanych charakterystyk adsorpcyjno-densymetrycznych. Podobną zależność można zaobserwować przyjmując jako wskaźnik iloczyn powierzchni właściwej i gęstości nasypowej.

Biorąc pod uwagę, że w układzie adsorpcyjnego magazynowania przestrzeń zbiornika wypełnionego adsorbentem można podzielić na cztery części:

1. swobodne przestrzenie pomiędzy ziarnami adsorbentu,
2. objętość makro- i mezoporów, które praktycznie można traktować tak samo jak wolne objętości, gdyż w temperaturze magazynowania znacznie przekraczającej temperaturę krytyczną gazu kondensacja kapilarna nie zachodzi,
3. objętość zajmowana przez szkielet adsorbentu,
4. objętość mikroporów, których objętościowe wypełnianie powoduje znaczące podwyższenie gęstości adsorbowanego gazu,

czynnikiem warunkującym efektywne stosowanie tej technologii jest dobór adsorbentu pozwalającego na zmagazynowanie pod umiarkowanym ciśnieniem gazu w ilości porównywalnej z gazem sprężonym.

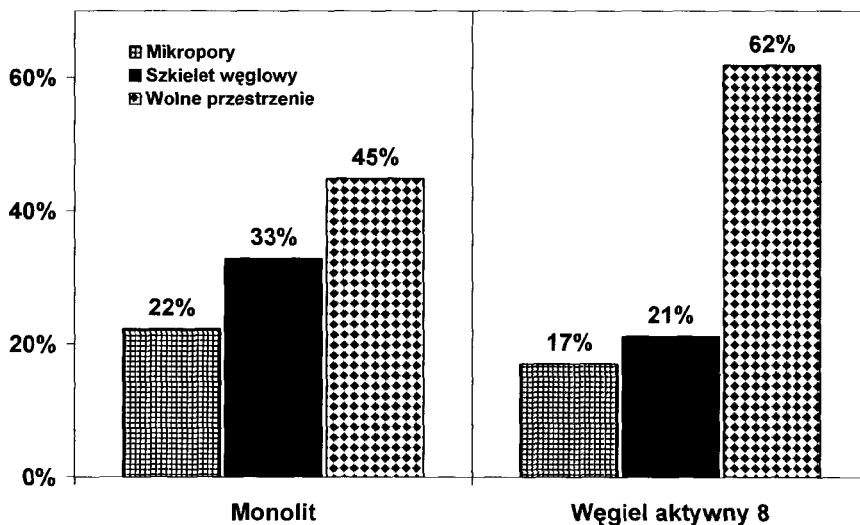
Granulowane i ziarniste handlowe węgle aktywne nie spełniają tego warunku z uwagi na znaczny udział mezo- i makroporów oraz niską gęstość nasypową wynikającą z wysokiej porowatości cząstek. Dla granulowanego węgla aktywnego maksymalny udział gazu zaadsorbowanego w pojemności magazynowej jest rzędu 75%. Ponieważ wielkość składowej związanej z udziałem adsorpcji w pojemności magazynowej zależy od ilości sorbentu w zbiorniku, dla osiągnięcia wyższej pojemności magazynowej celowe jest minimalizowanie martwych przestrzeni złoża, przez zwiększenie stopnia upakowania sorbentu.

Atrakcyjny kierunek badawczy to poszukiwanie efektywnego adsorbentu węglowego o właściwościach stanowiących dobry kompromis pomiędzy optymalną strukturą porowatą a najbardziej efektywnym sposobem upakowania adsorbentu. W przypadku adsorpcyjnego magazynowania istotny jest jak największy udział objętości mikroporów na jednostkę objętości złoża sorbentu przy możliwie maksymalnym wyeliminowaniu wolnych objętości.

Optymalizacja taka nie musi się odbywać poprzez poszukiwanie adsorbentu o wyjątkowo rozwiniętej mikroporowatości (powierzchni właściwej), ale przez poszukiwanie sposobów zwiększenia jego upakowania w zbiorniku.

Pod kątem zastosowania w układach adsorpcyjnego magazynowania gazów rozwijane są w ostatnich latach prace nad otrzymywaniem adsorbentów węglowych w formie monolitów [8–10]. Zasadniczym celem jest uzyskanie materiału o zminimalizowanej (w porównaniu z materiałami granulowanymi lub ziarnistymi) objętości przestrzeni międzyziarnowych przy równoczesnym zmaksymalizowaniu gęstości nasypowej. Monolity takie wykazują równocześnie podwyższoną wytrzymałość mechaniczną i odporność na ścieranie.

Na rysunku 2 przedstawiono procentowy udział poszczególnych składowych w objętości zbiornika dla adsorbentu węglowego w formie monolitu [11] oraz porównawczej próbki węgla aktywnego (próbka 8).



Rys. 2. Wykorzystanie pojemności magazynowej zbiornika z adsorbentem

Przy zbliżonych parametrach struktury porowatej obu próbek, dla monolitu węglowego znacząco udaje się obniżyć objętość wolnych (nie biorących udziału w procesie adsorpcji) przestrzeni, dzięki czemu uzyskuje się korzystniejsze parametry magazynowania (współczynnik nadmiaru gazu dla monolitu: $F = 3,01$).

Problemy eksploatacyjne adsorpcyjnego układu magazynowania wiążą się również z faktem, że w rzeczywistych warunkach proces adsorpcji nie przebiega w warunkach izotermicznych, a efekty cieplne mają istotny wpływ na wielkość użytecznej pojemności magazynowej. Z procesem adsorpcji związany jest znaczny efekt cieplny (dla metanu rzędu 20 kJ/mol adsorbowanego gazu). Dla upakowanego złoża adsorbentu krytycznie należy odnieść się do założenia o izotermiczności procesu.

W rzeczywistych warunkach zbiornika wypełnionego adsorbentem jest bowiem praktycznie niemożliwe na tyle szybkie odprowadzanie dużych ilości ciepła, by zapewnić warunki izotermiczne. Ten wpływ niedostatecznego rozpraszania ciepła jest szczególnie widoczny dla adsorbentów węglowych o niskiej pojemności i przewodności cieplnej. Wzrost temperatury adsorbentu jest czynnikiem powodującym znaczące obniżenie pojemności magazynowej w porównaniu do tej wielkości obliczanej dla warunków izotermicznych. Równocześnie należy pamiętać, że obniżanie temperatury adsorbentu występujące w procesie desorpcji (etap opróżniania zbiornika) także zmniejsza użyteczną pojemność magazynową.

Dlatego też przy projektowaniu adsorpcyjnych układów magazynowania paliw gazowych konieczna jest z jednej strony modelowa analiza zespołu zjawisk towarzyszących procesowi napełniania i eksploatacji zbiornika, z drugiej zaś, poszukiwanie optymalnych rozwiązań konstrukcyjnych zbiorników [12–14].

PODSUMOWANIE

Wykorzystanie adsorbentów może sprzyjać obniżeniu masy i wymiarów zbiorników magazynowych sprężonego gazu, jak również zmniejszeniu strat energii dzięki możliwości sprężania gazu do niższych wartości ciśnienia.

Adsorpcyjne magazynowanie paliw gazowych jest uzasadnione w przypadkach, gdy gęstość zaadsorbowanego gazu jest na tyle większa od gęstości fazy gazowej, by skompensować zmniejszenie przestrzeni dostępnej dla gazu wskutek obecności adsorbentu.

Do wiodących kierunków badań materiałów węglowych służących do magazynowania gazu ziemnego można zaliczyć:

- dobór adsorbentów i badanie ich charakterystyk fizykochemicznych,
- badanie właściwości eksploatacyjnych układów adsorpcyjnego magazynowania.

Optymalizacja adsorpcyjnych układów magazynowania związana jest głównie z doбором typu adsorbentu zapewniającego maksymalną pojemność magazynową, spełniającego następujące warunki:

- duża pojemność magazynowa w przeliczeniu na jednostkę objętości zbiornika pod umiarkowanym ciśnieniem magazynowania,
- długa żywotność przy nieograniczonej trwałości magazynowania,
- łatwość wydzielania zmagazynowanego gazu,
- łatwość regeneracji adsorbentu po określonej ilości cykli pracy napelnianie zbiornika - wypływ (adsorpcja – desorpcja),
- niskie koszty inwestycyjne i eksploatacyjne.

Z technicznego i ekonomicznego punktu widzenia już obecnie realne wydaje się spełnienie warunku postawionego na początku lat 90-tych XX w. przez Departament Energii USA. Dla układów adsorpcyjnego magazynowania określa on wartość pojemności magazynowej metanu na poziomie 150 jednostek objętości gazu na jednostkę objętości zbiornika pod ciśnieniem 3,5÷4,0 MPa, co odpowiada gazowi sprężonemu do ciśnienia 14÷16 MPa.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] SAS J., KWAŚNIEWSKI K., Gaz ziemny do pojazdów, AGH – Uczelniane Wydawnictwa Naukowo - Dydaktyczne, Kraków, 2006.
- [2] INGERSOLL J.G., Natural Gas Vehicles, The Fairmont Press, Inc., New York 1996.
- [3] CZEPIRSKI L. Analiza możliwości zastosowania węgla aktywnych w adsorpcyjnych układach magazynowania paliw gazowych, Zeszyty Naukowe AGH, Nr 1283 (Chemia z. 14), Kraków 1989.

- [4] PARKYNS N.D., QUINN D.F., *Natural gas adsorbed on carbon*, in Porosity in Carbons, (Ed. J.W.Patrick), London 1995.
- [5] LOZANO – CASTELLO D., ALCANIZ – MONGE J., DE LA CASA – LILLO M.A., CAZORLA – AMOROS D., LINARES – SOLANO A., *Advances in the study of methane storage in porous carbonaceous materials*, FUEL, 2002, 81, 1777–1803.
- [6] WEGRZYN J., *Adsorbent storage of natural gas*, Appl. En., 1996, 55, 71–83.
- [7] PISKOWSKA – WASIAK J., *Technologia adsorpcyjnego magazynowania gazu (ang). Kryteria doboru i sposoby modyfikacji adsorbentów*, Gaz, Woda i Technika Sanitarna, 2006, Nr 12, 2–8.
- [8] CRITTENDEN B., PATTON A., JOUIN CH., PERERA S., TENNISON S., ECHEVARRIA J.A.B., *Carbon Monoliths: A Comparison with Granular Materials*, Adsorption, 2005, 11, 537–541.
- [9] ALAIN E., MCENANEY B., *Storage of methane in resin carbon beads and discs*, Adsorption Science & Technology, 2005, 23, 573–584.
- [10] MUTO A., BHASKAR T., TSUNEISHI S., SAKATA Y., OGASA H., *Activated carbon monoliths from phenol resin and carbonized cotton fiber for methane storage*, Energy & Fuels, 2005, 19, 251–257.
- [11] CZEPIRSKI L., KOCHEL M., *Zastosowanie węgla aktywnego w formie monolitu do adsorpcyjnego magazynowania metanu*, WĘGIEL AKTYWNY W OCHRONIE ŚRODOWISKA I PRZEMYSŁE, Częstochowa 2004, 344–349.
- [12] BILOE S., GOETZ V., GUILLOT A., *Optimal design of an activated carbon for an adsorbed natural gas storage system*, Carbon, 2002, 40, 1295–1308.
- [13] VASILIEV L.L., KANONCHIK L.E., MISHKINIS D.A., RABETSKY M.I., *Adsorption systems of natural gas storage and transportation at low pressures and temperatures*, Journal of Engineering Physics & Thermophysics, 2003, 76, 987–995.
- [14] YANG X.D., ZHENG Q.R., GU A.Z., LU X.S., *Experimental studies of the performance of adsorbed natural gas storage system during discharge*, Applied Thermal Engineering, 2005, 25, 591–601

Praca wykonana w ramach PBZ-MEiN-2/2-2006 (Chemia perspektywicznych procesów i produktów konwersji węgla) – AGH Nr 19.19.210.153.