



Politechnika Wroclawska

Laboratorium technologiczne

Część węglowa

Ćw. W1

Magazynowanie gazu ziemnego na sorbentach węglowych

Opracowane przez:
Dr inż. Adam Moyseowicz
dr hab. inż. Krzysztof Kierzek, Prof. PWr

Wrocław 2020

1 Wprowadzenie

Obecnie 80 % światowego zużycia energii opiera się na paliwach kopalnych, a na podstawie aktualnych trendów polityczno-gospodarczych wskazuje się kontynuację uzależnienia od paliw kopalnych. W poszukiwaniu alternatywnych źródeł energii w stosunku do tradycyjnych paliw ropopochodnych wskazuje się na paliwa gazowe w postaci metanu i wodoru. Gaz ziemny, którego głównym składnikiem jest metan, jest określany jako paliwo przyjazne środowisku, ze względu na zredukowane emisje zanieczyszczeń w postaci dwutlenku węgla, tlenków azotu, dwutlenku siarki i pyłów podczas procesu spalania w porównaniu do silników benzynowych czy diesla [1]. Światowe pokłady gazu ziemnego wynoszą około 180 000 mld m³ i według OECD powinny pokryć zapotrzebowanie na następne 60 lat biorąc pod uwagę możliwy wzrost eksploatacji gazu ziemnego. Jednak komercyjne wykorzystanie gazu ziemnego jako paliwa, w szczególności dla branży motoryzacyjnej, jest ograniczone przez jego niską gęstość energii, wynoszącej 0,038 MJ/dm³. Przy ciśnieniu magazynowania sprężonego metanu wynoszącym między 1,5 a 2 MPa, jego gęstość energii stanowi jedynie 2,5 % energii benzyny [2].

2 Metody magazynowania gazu ziemnego

Zwiększenie gęstości energetycznej gazu ziemnego może się odbywać poprzez magazynowanie go w zbiornikach jako gaz skroplony LNG (liquefied natural gas) w temperaturze 112 K i ciśnieniu 0,101 MPa. LNG charakteryzuje się gęstością energii porównywalną do ok 70 % gęstości energii benzyny [3]. Należy pamiętać jednak o tym, że metan ogrzewa się, co przekłada się na wzrost ciśnienia w zbiorniku, co z kolei stwarza zagrożenie wybuchem pojazdu, szczególnie podczas postoju. Dodatkowo, szerokie wykorzystywanie LNG wymaga odpowiedniej infrastruktury obejmującej zbiorniki kriogeniczne czy linie przesyłowe skroplonego gazu ziemnego.

Wysokociśnieniowe magazynowanie gazu ziemnego w temperaturze pokojowej CNG (*compressed natural gas*) pozwala na zwiększenie jego gęstości energetycznej. Z technologicznego punktu widzenia, CNG spręża się od wysokich ciśnień 20-25 MPa. Niestety, technologia CNG ma wiele wad, do których należą przede wszystkim masywne i ciężkie zbiorniki stalowe lub kosztowne zbiorniki kompozytowe, które muszą być utrzymywać wysokie ciśnienie oraz koszty ponoszone na nakłady energetyczne na sprężanie gazu [1]. Z

punktu widzenia branży automotive, są to aspekty utrudniające wykorzystanie CNG przez indywidualnego odbiorcę.

Magazynowanie gazu ziemnego na sorbentach stałych

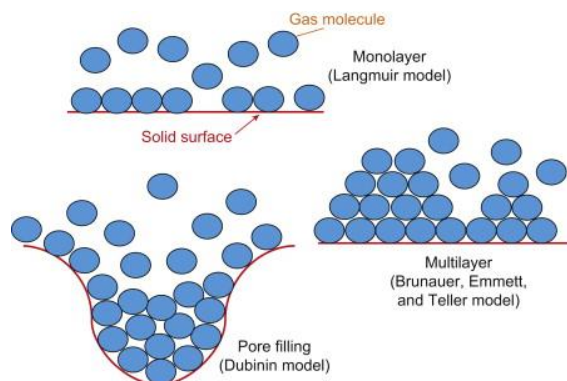
Obecnie największe oczekiwania pokłada się w technologiach magazynowania gazu ziemnego na sorbentach stałych (ANG – *adsorbed natural gas*). Jest to związane z faktem, że przy ustalonych warunkach (między innymi temperatury i ciśnienia) ilość gazu w zbiorniku wypełnionego adsorbentem może być kilkukrotnie wyższe niż gazu bez obecności adsorbentu [4]. Badania wskazują, że ciśnienie magazynowania gazu ANG, wynoszące ok. 3,5 MPa pozwala na osiągnięcie gęstości energetycznej gazu porównywalnej do CNG sprężonego do ciśnienia 16 MPa [5]. Z kolei Amerykańska Agencja Badawcza określiła technologiczne wymagania dla magazynowania metanu: uzyskiwana pojemność grawimetryczna dla metanu powinna wynosić co najmniej 0,5 g(CH₄)/g adsorbentu oraz pojemność wolumetryczną metanu dla monolitycznego bloku adsorbentu w granicach 265 m³/m³ (V/V) złoża w warunkach ustalonego ciśnienia i temperatury (298 K, 3,5 MPa). Technologia ANG, choć przedstawia wiele zalet z punktu widzenia ekologicznego i aplikacyjnego, to wciąż wymaga optymalizacji i rozwoju w celu osiągnięcia gęstości energii magazynowanego metanu pozwalającej na przekroczenie 30 % zasięgu oferowanego przez silniki benzynowe. Główną przyczyną ograniczającą natomiast technologię magazynowania w postaci ANG jest stosunek masy magazynowanego gazu do całości układu (wraz z złożem adsorbenta i zbiornikiem).

Główne nurty aplikacyjne technologii ANG to:

- a) *Mobilne magazynowanie paliwa* w postaci gazu ziemnego napędzające np. pojazdy osobowe, motory, autobusy.
- b) *Mobilny transport dostaw gazu ziemnego* – możliwość magazynowania większych ilości ANG w zbiornikach przenośnych w celu dostarczenia go do odbiorców docelowych.
- c) *Magazynowanie gazu ziemnego w dużej skali* – Utworzenie nowych stanowisk do magazynowania gazu ziemnego lub adaptacja istniejących już fragmentów instalacji w celu uzyskania znacznie większych możliwości gromadzenia gazu ziemnego/ tworzenia rezerw paliwowych.

Głównym elementem układu jest zbiornik zawierający adsorbent. Adsorbentami nazywamy ciała stałe, mające zdolność do adsorpcji na swojej powierzchni lub w porach innej

substancji. Adsorpcja ma charakter powierzchniowy, czym różni się od absorpcji polegającej na pochłanianiu w całej objętości. Wizualizacja mechanizmu adsorpcji w oparciu o modele Langmuira, Brunauera-Emmeta-Tellera (BET) i Dubinina przedstawia Rys 1.



Rys. 1 . Uproszczone schematy mechanizmów monowarstwowej adsorpcji gazu, wielowarstwowej adsorpcji na powierzchni i wypełnienia porów ciała stałego [6].

3 Charakterystyka adsorbentów węglowych

Do najczęściej stosowanych adsorbentów należą porowate materiały węglowe, nieorganiczne (zeolity, sita molekularne) czy organiczne MOFy (*metal organic frameworks*) [1-3,5]. Spośród nich, najwyższą zdolność do magazynowania metanu wykazały mikroporowate węgle aktywne, dając najbardziej obiecujące rezultaty dla wdrożenia technologii ANG. Wynika to z faktu, że adsorpcja metanu najsilniej zachodzi w porach o średnicy 4-krotnie większej niż średnica cząstki, czyli porach nieprzekraczających 2 nm [2]. Szersze pory (mezopory) służą jedynie za kanały transportowe i nie przyczyniają się do wzrostu pojemności sorpcyjnej adsorbentu.

Optymalny adsorbent do magazynowania metanu powinien charakteryzować się następującymi właściwościami:

- **Struktura porowata**
 - ✓ duża powierzchnia właściwa (S_{BET} 1500- 2500 m²/g)
 - ✓ wysoki udział mikroporów
- **Uwarunkowania techniczne**
 - ✓ wytrzymały mechanicznie
 - ✓ mały opór dla strumienia gazów

- ✓ duża pojemność adsorpcyjna metanu w jednostce objętości
- ✓ całkowita desorpcja zaadsorbowanych gazów w podwyższonej temperaturze i obniżonym ciśnieniu
- ✓ hydrofobowy
- ✓ wysoka pojemność cieplna i przewodnictwo cieplne

Badania teoretyczne i modelowe z wykorzystaniem modeli matematycznych i teorii funkcjonału gęstości (DFT – density functional theory) wskazują na maksymalną gęstość magazynowania metanu wynoszącą około 223 mg/cm^3 dla procesu adsorpcji przy ciśnieniu 3,5 MPa, w temperaturze $25 \text{ }^\circ\text{C}$ i porach o szerokości 1,1 nm [7]. Symulacje uwzględniają parametry takie jak grubość ścianek materiału węglowego czy oddziaływania cząstek metanu z porami materiału węglowego. Ponadto, Luo i współpracownicy wykazali, że w przypadku zastosowania węgla aktywnego na bazie antracytu, modele matematyczne potwierdzają wyniki badań eksperymentalnych dotyczących liniowych zależności między powierzchnią właściwą materiału węglowego a ilością zaadsorbowanego metanu. Dodatkowo, potwierdzona została teza, że proces adsorpcji metanu należy do kategorii procesów adsorpcji jednowarstwowej [8].

Występujące natomiast znaczące różnice między modelowymi węglami aktywnymi stosowanymi w badaniach podstawowych a komercyjnie dostępnymi produktami sprawiają, że potrzebne jest opracowanie nowych materiałów, dopasowanych do magazynowania metanu. W szczególności zwraca się uwagę na wykorzystanie materiałów poprodukcyjnych lub surowców pochodzenia naturalnego w celu zmniejszenia nakładów finansowych na koszt otrzymania węgla aktywnych. Popularne są łupiny orzechów palm kokosowych, nasiona, kolby kukurydzy, odpady ligno-celulozowe, polimery takie jak PET czy PAN (poliakrylonitryl). Głównym czynnikiem wpływającym na otrzymywaną strukturę porowatą węgla aktywnego jest rodzaj prekursora węgla oraz metoda jego aktywacji; fizyczna wykorzystująca parę wodną lub dwutlenek węgla oraz chemiczna do której używane są aktywatory w postaci ZnCl_2 , kwasu fosforowego H_3PO_4 czy KOH .

4 Parametry techniczne i technologiczne związane z ANG

Do najważniejszych parametrów technologicznych procesu magazynowania gazu ziemnego na złożach adsorbentów są:

- wskaźnik adsorpcji metanu (pojemność) – jest to ilość zaadsorbowanego gazu będącego w stanie równowagi, zależy od temperatury (T) i ciśnienia (p), na którą

składa się gaz zaadsorbowany na powierzchni adsorbentu oraz sprężony w szczelinach międzyziarnowych.

- pojemność odwracalnej adsorpcji/desorpcji (uptake/delivery) – jednym z najważniejszych aspektów technologicznych określających przydatność sorbentów stałych do magazynowania gazów jest tzw. odwracalna pojemność przy desorpcji po angielsku zwana *delivery*. Delivery to ilość gazu wynikająca z różnicy ilości gazu zaadsorbowanego przy docelowym ciśnieniu maksymalnym np. 2 MPa (*uptake*) a ilością gazu przy ciśnieniu odbierającym (zwykle 5 bar). Zdarza się również, że wraz z kolejnymi cyklami adsorpcji/desorpcji, pojemność odwracalna złoża maleje ze względu na nieodwracalną adsorpcję gazu w porach materiału porowatego i wymagana jest głęboka regeneracja takiego złoża.
- gęstość upakowania CH₄ – parametr powiązany z upakowaniem sorbentu stałego, wyrażający ilość metanu w jednostce objętości złoża (g/cm³).
- ciepło adsorpcji – ciepło wydzielające się gdy cząsteczka gazu ze stanu wolnego zmienia swój stan na zaadsorbowany. Ze względu na fakt, że zdolność adsorbentu do magazynowania metanu zależy od parametrów ciśnienia i temperatury, znaczący wzrost temperatury obniża efektywność adsorpcji gazu ziemnego. Ciepło adsorpcji jest wyznaczane w celu określenia rzeczywistych możliwości adsorpcyjnych złoża przy założeniu, że układ nie pracuje w warunkach izotermicznych. Ciepło adsorpcji metanu na sorbentach węglowych zawiera się w zakresie od 1 do 30 kJ/mol [9]. Z praktycznego punktu widzenia, aby zachować maksymalną pojemność sorpcyjną układu, należy stosować dodatkowe wymienniki ciepła lub zwiększać powierzchnię zbiorników ANG, aby zminimalizować wzrost temperatury złoża.

ITERATURA

- [1] D. Lozano-Castello, J. Alcaniz-Mongea, M.A. de la Casa-Lillo, D. Cazorla-Amorosa, A. Linares-Solano, *Fuel* 2002, 220 81, 1777–1803
- [2] V.C. Menon, S. Komarneni, *J. Porous Mater.* 1998, 5, 43
- [3] D.F. Quinn, J.A. MacDonald, *Carbon* 1992, 30, 1097.
- [4] I.A. Esteves, M.S.S. Lopes, P.M.C. Nunes, J.P.B. Mota, *Sep. Purif. Technol.* 2008, 62, 281-296
- [5] K. Akhbari, A. Morsali, *Dalton Trans.* 2013, 42, 4786-4789
- [6] R.M. Flores, *Coal and Coalbed Gas*, 2014, dostęp elektroniczny
<https://www.sciencedirect.com/topics/earth-and-planetary-sciences/adsorption-of-gases>
- [7] M. Kwiatkowski, *Przemysł Chemiczny* 2013, 92, 629
- [8] J. Luo, Y. Liu, W. Sun, C. Jiang, X. Xie, W. Chu, *Fuel* 2014, 123, 241-247
- [9] T. Cai, Z. Feng, Y. Jiang, D. Zhao, *Adv. Mater. Sci. Eng.* 2019, 4751209

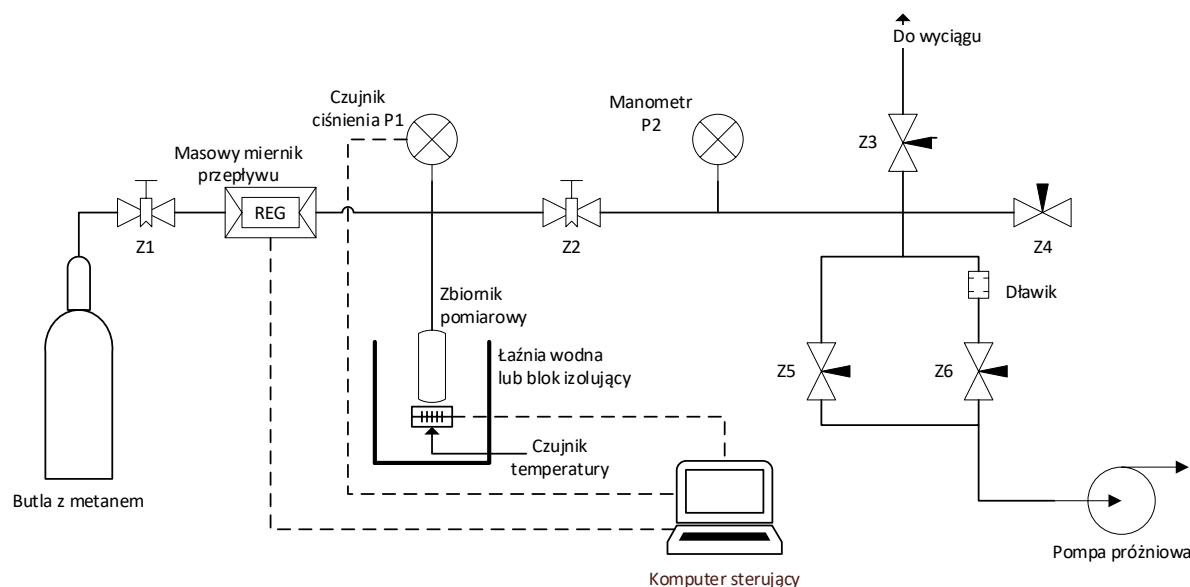
5 Wykonanie ćwiczenia

5.1 Cel ćwiczenia

Celem ćwiczenia jest zapoznanie studentów z problematyką adsorpcyjnego magazynowania gazu ziemnego w zbiornikach średniociśnieniowych (do 4MPa). Analizowane będą korzyści związane z wypełnieniem zbiornika adsorbentem węglowym oraz negatywne efekty, takie jak ograniczona odwracalność procesu i ciepło adsorpcji/desorpcji.

5.2 Układ pomiarowy

Schemat stanowiska pomiarowego przedstawiony jest na rysunku 1. Wykorzystywany będzie butla z czystym metanem. Ciśnienie wejściowe gazu powinno być zredukowane do ok. 4,5 MPa. Dozowanie i pomiar ilości gazu wpływającego do instalacji będzie wykonywane automatycznym regulatorem masowym, sterowanym komputerem. Pozostałe zawory są obsługiwane ręcznie. Zbiornik pomiarowy jest termostatowany w łaźni wodnej (pomiar w warunkach izotermicznych) lub izolowany od otoczenia blokiem spienionego polistyrenu, zaopatrzonego w czujnik temperatury (pomiar w warunkach adiabatycznych).



Rys. 1. Schemat stanowiska do adsorpcyjnego magazynowania metanu. Z1 – zawór wysokiego ciśnienia, Z2 – zawór spustowy wysokiego ciśnienia, Z3 – zawór spustowy niskiego ciśnienia, Z5 – zawór do szybkiej ewakuacji, Z6 – zawór iglicowy do wolnej ewakuacji, P1 – elektroniczny czujnik ciśnienia, P2 – manometr próżniowy.

5.3 Przebieg ćwiczenia

Przed ćwiczeniami prowadzący uzupełnia zbiornik pomiarowy węglem aktywnym i ewakuuje z niego lotne składniki pod próżnią w temperaturze 120 °C przez 3h. Studenci rozpoczynają pracę nad całkowicie zdesorbowanym złożem. W układzie znajduje się próżnia.

Oznaczanie pojemności adsorpcyjnej węgla aktywnego w warunkach izotermicznych

Naczynie pomiarowe zanurzyć w łaźni wodnej z mieszałem magnetycznym. Termostatować układ w $20 \pm 0,5^\circ\text{C}$ przez cały czas trwania procesu adsorpcji. Upewnić się że butla z metanem jest odkręcona i ciśnienie za zaworem Z1 wynosi co najmniej 4,5 MPa, a ciśnienie w zbiorniku pomiarowym (czujnik P1) wynosi 0,00 MPa. Zamknąć zawór Z2. Na stanowisku komputerowym uruchomić program nadzorujący dozowanie metanu i rejestrujący izotermę adsorpcji („Methane storage v1.0”). Parametry programu:

- Valve: 20 %
- Eq. time: 300 s
- Pressure targets: 0.10; 0.50; 1.00; 1.50; 2.00; 2.50; 3.00; 3.5; 3.75; 4.0 MPa

Wybrać nazwę pliku dla „Data file” i uruchomić rejestrację przyciskiem „**START**”. Pomiar zostanie wykonany automatycznie w czasie ok. 40 min. Będzie to **pomiar A**. Po jego zakończeniu należy odprowadzić z układu nadmiar metanu (patrz ramka).

Procedura odprowadzenia nadmiaru metanu

- 1) Upewnić się, że wentylacja nad stanowiskiem pomiarowym jest włączona, a wąż igielitowy łączy wylot zaworu Z3 z okapem wentylacyjnym
- 2) Otworzyć zawór Z3 oraz stopniowo (!) otworzyć zawór Z2. Ciśnienie w zbiorniku pomiarowym (czujnik P1) powinno zmniejszyć się do ok. 0,1 MPa (ciśnienie atmosferyczne) w ciągu kilku sekund.
- 3) Zamknąć zawory Z2 i Z3

Oznaczanie pojemności adsorpcyjnej węgla aktywnego w warunkach semi-adiabaticznych

Zamienić łaźnię wodną na blok izolacyjny z wbudowanym czujnikiem temperatury. Upewnić się, że blok jest nasunięty do oporu i czujnik styka się z dnem zbiornika pomiarowego. Na stanowisku komputerowym uruchomić rejestrację temperatury, a następnie uruchomić program

nadzorujący dozowanie metanu i rejestrujący izotermę adsorpcji. Zmienić następujące parametry programu:

- Valve: 100 %
- Eq. time: 10 s
- Pressure targets: 4.00 MPa

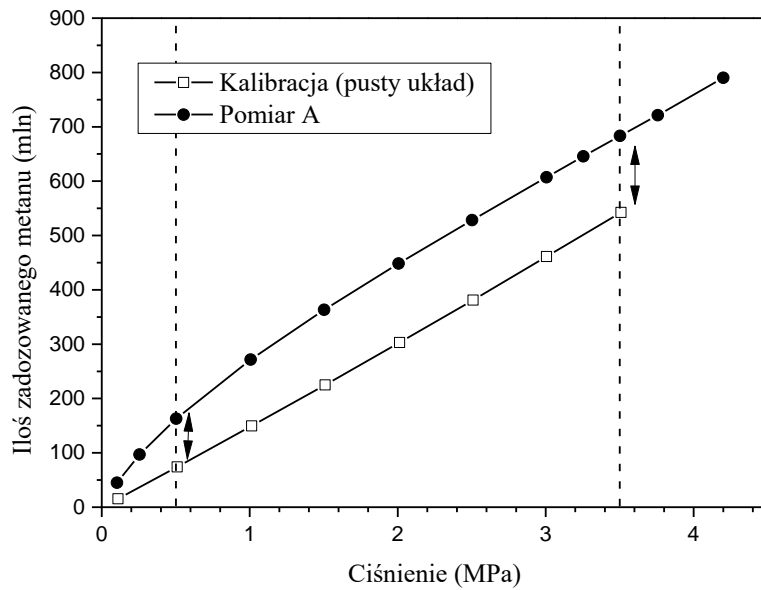
Pozostałe parametry pozostawić bez zmian. Uruchomić dodatkowy program „Adsorption LAB 119b” i w zakładce „HP Adsorption” przyciskiem „Start HP logging” uruchomić rejestracji temperatury zbiornika. Rozpocząć dozowanie metanu („START”). **Pomiar B** zostanie wykonany automatycznie w czasie ok. 15 min. **Nie odprowadzać metanu z układu.** Odczekać chwilę aż temperatura zbiornika ustabilizuje się lub zacznie spadać. Po tym czasie zamienić blok izolacyjny na łaźnię wodną i termostatować zbiornik w $20\pm 0,5^{\circ}\text{C}$ przez ok. 10 min. Odczytać aktualne ciśnienie ($P_{\text{REST},1}$) w zbiorniku (czujnik P1).

Kolejny raz zamienić łaźnię wodną na blok izolacyjny i odczekać ok. 5 min na ustabilizowanie się wskazania czujnika temperatury zbiornika. Następnie, cały czas rejestrując temperaturę zbiornika, odprowadzić z układu nadmiar metanu (patrz ramka). Zamknąć zawór Z2 i zatrzymać rejestrację temperatury („Stop HP logging”) po tym jak wskazania czujnika zaczną rosnać, dążąc do temperatury otoczenia. Po tym czasie zamienić blok izolacyjny na łaźnię wodną i termostatować w $20\pm 0,5^{\circ}\text{C}$ przez ok. 10 min. Odczytać aktualne ciśnienie ($P_{\text{REST},2}$) w zbiorniku (czujnik P1).

5.4 Obliczenia

Na jednym wykresie (rys. 2) nanieść dwie krzywe:

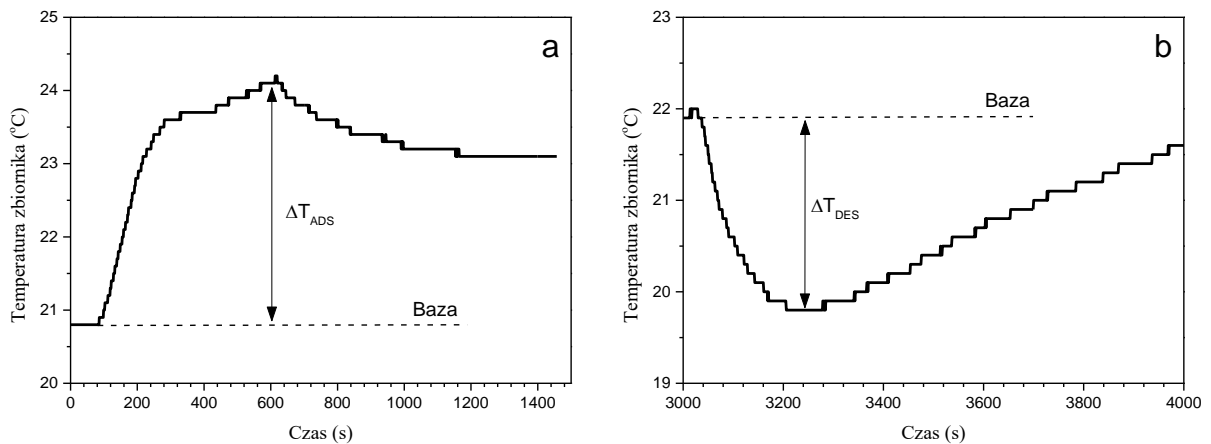
- a) krzywą kalibracyjną wykonaną dla układu bez złoża adsorpcyjnego, udostępnioną przez prowadzącego ćwiczenie
- b) krzywą pomiarową wykonaną w warunkach izotermicznych od ciśnienia absolutnego 0 MPa do 4 MPa (pomiar A)



Rys. 2. Przykładowe krzywe pomiarowe: pomiar A oraz krzywa kalibracyjna układu.

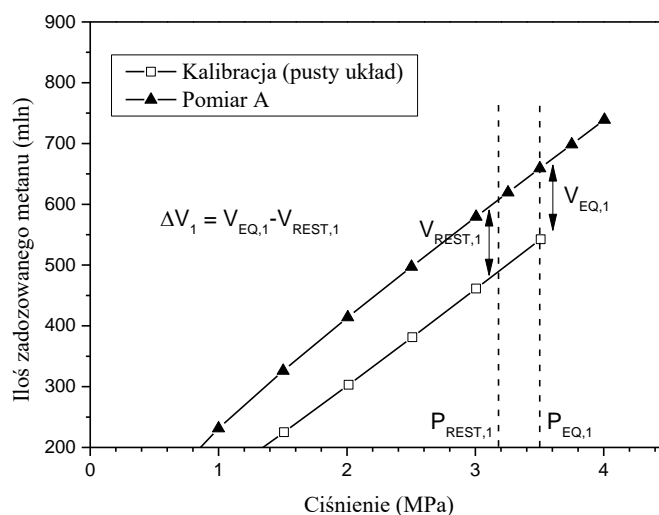
Odczytać różnicę ilości metanu między pomiarem A, a krzywą kalibracyjną przy 3,5 MPa (ang. „uptake”) i przy 0,5 MPa (ang. „delivery”).

Na kolejnym wykresie nanieść krzywą wahania temperatury zbiornika w czasie jego szybkiego napełniania (pomiar C) i opróżniania w warunkach semi-adiabaticznych, zaznaczając obszary wzrostu i spadku ciśnienia (rys. 3). Oszacować maksymalną amplitudę wzrostu (adsorpcja) i spadku (desorpcja) temperatury zbiornika względem temperatury bazowej.



Rys. 3. Przykładowe wahania temperatury zbiornika podczas szybkiego napełniania (a) i opróżniania układu z metanu (b).

Na podstawie ciśnienia jakie ustabilizowało się w zbiorniku po zakończeniu napełniania adiabatycznego ($P_{REST,1}$, Pomiar B) oraz opróżniania adiabatycznego ($P_{REST,2}$) oraz krzywej adsorpcyjnej wykonanej w warunkach izotermicznych (Pomiar A), oszacować ilość metanu, który nie mógł być całkowicie zmagazynowany w zbiorniku (ΔV_1 , napełnianie) oraz który nie został całkowicie zdesorbowany (ΔV_1 , opróżnianie) na skutek wahań temperatury złoża adsorpcyjnego (Rys. 4).



Rys. 4. Przykład oszacowania ilości metanu ΔV_1 . $P_{EQ,1}$ – końcowe (zmierzone) ciśnienie napełniania układu w warunkach izotermicznych (ok. 4 MPa)

5.5 Wykonanie sprawozdania

Należy wypełnić kartę sprawozdania znajdującą się poniżej oraz załączyć wykresy analogiczne do przykładów z rys. 2 i 3.

SPRAWOZDANIE

WI - Magazynowanie gazu ziemnego na sorbentach węglowych

1. Grupa/data:

2. Charakterystyka fizyczna złoża adsorpcyjnego:

Masa; m: (g)

Średnica; l: (cm)

Wysokość, h: (cm)

Objętość, v: (cm³)

Gęstość geometryczna, d: (g/cm³)

3. Zdolność adsorpcyjna złoża w 20°C:

Maksymalna przy 3,5 MPa („uptake”): (mln CH₄), (mln/g złoża)

Względem ciśnienia 0,5 MPa („delivery”):

..... (mln CH₄),

..... (mln/g złoża),

..... (mln/cm³ złoża - czyli V/V)

4. Praca złoża adsorpcyjnego w warunkach ograniczonej wymiany ciepła z otoczeniem:

Nagrzewanie podczas szybkiego napełniania, ΔT_{ADS} : (°C)

Ochładzanie podczas szybkiego opróżniania, ΔT_{DES} : (°C)

Ilość metanu nie zmagazynowanego z uwagi na przegrzanie się złoża:

..... (ΔV_1 , mln/g), (% względem $\Delta V_{EQ,1}$)

Ilość metanu nie odzyskanego przy 0,1 MPa z uwagi na ochłodzenie się złoża:

..... (ΔV_2 , mln/g), (% względem $\Delta V_{EQ,2}$)

5. Wnioski

.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....