

TESTOVÁNÍ ADSORBENTŮ PRO SKLADOVÁNÍ STLAČENÉHO ZEMNÍHO PLYNU PRO POHON VOZIDEL

Karel Ciahotný, Petr Lenkvík, Veronika Vrbová

Ústav plynných a pevných paliv a ochrany ovzduší, VŠCHT Praha, Technická 5, Praha 6
e-mail: Karel.Ciahotny@vscht.cz

Počet motorových vozidel používajících jako palivo stlačený zemní plyn neustále roste. Nevýhodou použití tohoto paliva ve vozidlech je velký objem skladovacích nádrží i jejich velká hmotnost. To se odráží v nižších užitných vlastnostech vozidel na stlačený plyn ve srovnání s vozidly používajícími paliva na bázi ropy. Jsou proto hledána nová technická řešení, která by odstranila tyto nedostatky. Jedním z nich je použití vhodných adsorpčních náplní skladovacích lahví na stlačený zemní plyn, které za určitých podmínek vedou ke zvětšení skladovací kapacity. V článku jsou publikovány výsledky testování tří komerčně dostupných adsorpčních materiálů použitých jako adsorpční náplně tlakových lahví pro skladování stlačeného zemního plynu za různých podmínek. Byla sledována také možná deaktivace použitých adsorbentů vlivem nevratné sorpce vyšších uhlo-
vodíků, odorantů a dalších látek obsažených v zemním plynu.

Klíčová slova: stlačený zemní plyn, pohon vozidel, adsorpční náplň

Došlo 25. 7. 2016, přijato 5. 9. 2016

1. Úvod

V současné době je nejrozšířenějším způsobem skladování zemního plynu pro pohon vozidel technologie CNG – stlačený zemní plyn, který je skladován v tlakových nádobách z různých materiálů. Problémem těchto systémů je vysoká hmotnost nádrží společně s velkým objemem, který nádrže ve vozidle zaujímají. V porovnání s benzínovými motory proto vozidla na CNG dosahují i nižších užitných vlastností, jako je menší dojezd na stejný objem paliva či nižší celkový výkon.

Hledají se proto nová technická řešení, která by mohla tyto nedostatky odstranit; takovým řešením je např. použití tlakových lahví naplněných vhodným adsorbentem [1]. Adsorbenty určené pro zemní plyn jsou schopné sorbovat velká množství plynu za nižších tlaků, než je v dnešní praxi běžné, při zachování nebo dokonce zvýšení skladovací kapacity a uvolňovat sorbovaný plyn dle potřeby spalovacích motorů.

2. Adsorbovaný zemní plyn

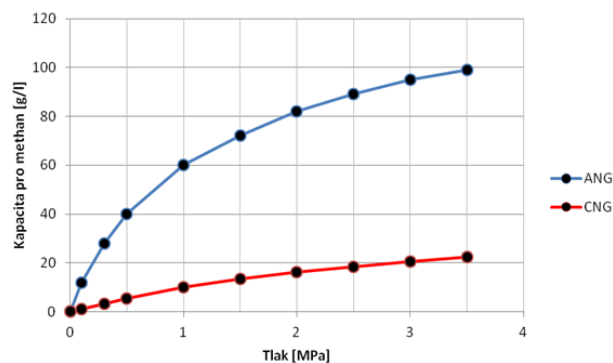
Adsorbovaný zemní plyn (ANG) je relativně nový způsob ukládání zemního plynu za použití jednostupňové komprese plynu a vhodného adsorpčního materiálu. Přestože nedosahuje takových energetických hustot jako zkapalněný zemní plyn, jedná se o jednodušší systém bez potřeby chlazení a přídavných zařízení. Tato metoda skladování plynu využívá fyzisorpce methanu a dalších složek plynu v pórech uhlíkových adsorpčních výplní umístěných v kovových nádržích pracujících za tlaku obvykle do 3,5 MPa. Adsorpční kapacita náplně závisí na použitém adsorbentu a na fyzikálních podmínkách, (teplotě a tlaku). Je nepřímo úměrná teplotě a se vzrůstajícím tlakem se zvyšuje v závislosti na druhu použitého adsorbentu [2, 3].

Pro použití ANG ve vozidlech je hlavním požadavkem maximální hustota skladovaného plynu

a maximální adsorpční kapacita, které je schopen adsorbent dosáhnout, aby bylo dosaženo přijatelného dojezdu vozidla. Komerčně dostupný systém musí dosahovat adsorpční kapacity alespoň 150 objemů methanu skladovaného v jednom objemu použitého adsorbentu.

Velkokapacitní systémy pro použití ANG se potýkají s jistými problémy, jako jsou cena, povaha a konfigurace použitého adsorbentu. Zatímco je možné dosáhnout vysokých kapacit zvolením velmi výkonného adsorbentu, jeho cena vzrůstá neúměrně k výhodám, které lepším sorbentem získáme. Lepší a výkonnější adsorbenty mívají vyšší hustoty skladované energie a budou v nádržích zaujímat menší objem [4, 5].

Na obr. 1 je porovnána skladovací kapacita tlakové láhve pro zemní plyn v případě CNG (prázdná láhev) a ANG (láhev naplněná vhodným adsorbentem). Z obrázku 1 je zřejmé, že metoda ANG umožňuje při tlaku 3,5 MPa uložení až čtyřnásobného množství plynu na stejný objem nádrže oproti CNG [6].



Obr. 1 Porovnání skladovací kapacity nádrže na ANG a CNG do tlaku 3,5 MPa

Fig. 1 Comparison of the capacity of storage tanks for CNG and ANG by pressure up to 3.5 MPa

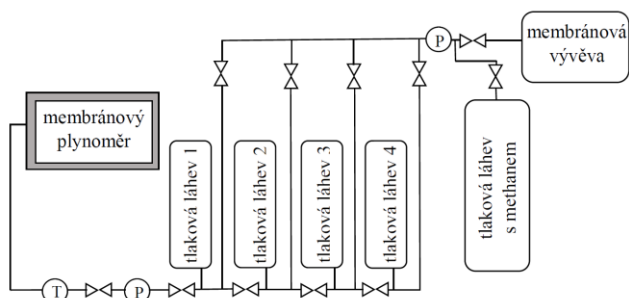
Sorbenty pro ANG se vyrábí primárně na bázi uhlíkatých surovin. K výrobě se používají suroviny spíše z obnovitelných zdrojů než na bázi uhlí. Nejčastěji používané je aktivní uhlí vyráběné ze skořápek kokosových ořechů, kukuřičných klasů nebo broskvových pecek. V poslední době probíhá výzkum nových polymerních sorbentů za účelem dalšího zvýšení skladovací kapacity nádrží [6, 7].

Cílem práce bylo otestovat několik komerčně vyráběných uhlíkatých adsorbentů na bázi aktivního uhlí pro adsorpci methanu ve skladovacích nádržích za zvýšeného tlaku a vybrat adsorbent využitelný jako náplň tlakových lahví pro ANG s co nejvyšší skladovací kapacitou pro methan. Dalším cílem pak bylo zjistit deaktivaci sorbentu (postupné snižování jeho sorpční kapacity pro methan) vlivem nevratné sorpce některých složek plynu v případě opakovaných cyklů adsorpce – desorpce.

3. Experimentální část

3.1. Experimentální aparatura

K testování vybraných adsorbentů byla sestavena aparatura znázorněná schematicky na obr. 2.



Obr. 2 Schéma aparatury pro testování adsorbentů
Fig. 2 Layout of the apparatus for adsorbents testing

Aparatura je složena ze čtyř identických tlakových lahví určených pro CNG. Jejich maximální provozní tlak je 20 MPa, objem jedné lahve je přibližně 2 litry. Tlakové lahve jsou zapojeny paralelně vedle sebe. Každá z lahví je opatřena na vstupu a výstupu dvěma uzavíracími ventily, aby bylo možné individuální napouštění a vypouštění jednotlivých lahví. Součástí aparatury jsou dva manometry na vstupu a výstupu z aparatury, dále uzavírací ventil před vývěvou a jehlový ventil pro regulaci průtoku plynu na výstupu z tlakových lahví do suchého membránového plynoměru. Membránová vývěva slouží k evakuaci plynů z aparatury před zahájením pokusů.

3.2. Použité adsorbenty

Jako adsorbenty byly pro testování zvoleny 3 druhy různých komerčně vyráběných uhlíkatých materiálů na bázi aktivního uhlí; jednalo se o následující sorbenty:

AP4 - 60 jsou cylindrické pelety o průměru cca 4 mm určené k čištění vzduchu a sorpci plynů. Vyráběny jsou fyzikální aktivací karbonizovaného uhlí

pomocí vodní páry, což poskytuje vysoce porézní materiál s velkým povrchem [8].

Silcarbon C46 jsou nepravidelné kousky aktivního uhlí o velikosti 3 – 5 mm. Jedná se o kusovou formu aktivního uhlí vyráběnou z kokosových skořápek s primárním účelem k čištění odpadního vzduchu, odpadních plynů a adsorpci rozpouštědel [9].

BAC (Bead-shaped Activated Carbon) **Kureha** je vysoce sférický sorbent ve formě černých kuliček o průměru 0,4 – 0,7 mm; výchozí surovinou pro výrobu tohoto sorbentu je vysoce kvalitní ropný asphalt. Předností BAC je vysoká tekutost, vysoká sypná hmotnost, odolnost proti otěru a úzká distribuce velikosti částic. Používá se mimo jiné k zachycování rozpouštědel, čištění plynů v plynových filtrech a v čistírnách odpadních vod [10].

3.3. Postup testování

Jednotlivé adsorbenty byly naplněny do tlakových testovacích lahví a byla zjištěna hmotnost jednotlivých náplní. Aparatura byla následně evakuována membránovou vývěvou a poté byly všechny lahve současně naplněny methanem ze zásobní tlakové lahve na tlak 5 MPa. Tlak plynu je v tomto případě i ve všech dalších případech vyjádřen jako přetlak. Po vytemperování aparatury na laboratorní teplotu byly jednotlivé tlakové lahve individuálně vypouštěny přes suchý membránový plynoměr. Během vypouštění byla měřena teplota a objem vypuštěného methanu. Pokusy byly následně zopakovány pro stejné adsorbenty s nižšími plnicími tlaky plynu: 4; 3; 2 a 1 MPa.

Dále bylo provedeno testování postupné deaktivace sorbentů vlivem nevratné sorpce některých složek přítomných v zemním plynu (vyšší uhlovodíky, příp. zbytky odorantů). Testy byly prováděny s adsorbenty C46 a BAC, které se v první sérii pokusů ukázaly jako nejvhodnější. Postup testování byl obdobný jako v případě použití methanu. Aparatura byla evakuována po předchozích experimentech s methanem a byla připojena zásobní láhev se zemním plynem načerpaným přímo na výdejní stanici CNG. Jeho složení, zjištěné plynově-chromatografickým rozbořením, je uvedeno v tab. 1.

Tab. 1 Složení zemního plynu použitého k testům
Tab. 1 Composition of natural gas used for the tests

Složka	[mol %]
methan	96,276
ethan	2,410
propan	0,373
iso-butan	0,068
n-butan	0,054
iso-pentan	0,010
n-pentan	0,007
C ₆ ⁺	0,013
CO ₂	0,226
N ₂	0,565
celková síra	< 1 [mg/m ³]

Tlakové lahve, naplněné adsorbenty C46 a BAC, byly nezávisle na sobě plněny zemním plynem na tlak 5 MPa. Po vytemperování na laboratorní teplotu byly nezávisle na sobě vypouštěny. Celkem bylo provedeno pro každý adsorbent třicet pět cyklů napuštění/vypuštění a pro každý pokus byl změřen objem adsorbovaného plynu. Protože hodnoty naměřených objemů u sobě blízkých cyklů oscilovaly kolem střední hodnoty, byly převedeny do bloků po pěti a z nich byl následně vypočten aritmetický průměr.

3.4. Výsledky a diskuse

Před zahájením testů byly zjištěny objemy jednotlivých prázdných tlakových lahví jejich natlakováním na tlak 5 MPa a opětovným vypuštěním za použití helia. Střední objem tlakových lahví činil 1,928 dm³ a zjištěná rel. odchylka v objemech jednotlivých lahví činila ± 0,58 %. Tyto odchylky nebyly při dalších měřeních a vyhodnocení naměřených dat brány v úvahu.

Výsledky testování vybraných adsorbentů s použitím methanu při různých tlacích jsou uvedeny v tabulkách 2 až 6.

Tab. 2 Naměřené objemy methanu pro tlak plynu 5 MPa

Tab. 2 Measured methane volumes for used gas pressure 5 MPa

Adsorpční náplň	Objem plynu [m ³]	Teplota [°C]	Přepočtený objem plynu* [m ³ při 0 °C]
bez náplně	0,1414	18,2	0,1326
AP4-60	0,1726	16,3	0,1629
C46	0,1777	14,4	0,1688
BAC	0,2070	14,5	0,1996

Tab. 3 Naměřené objemy methanu pro tlak plynu 4 MPa

Tab. 3 Measured methane volumes for used gas pressure 4 MPa

Adsorpční náplň	Objem plynu [m ³]	Teplota [°C]	Přepočtený objem plynu* [m ³ při 0 °C]
bez náplně	0,1090	15,6	0,1031
AP4-60	0,1590	15,0	0,1507
C46	0,1652	15,2	0,1565
BAC	0,1740	5,6	0,1705

Tab. 4 Naměřené objemy methanu pro tlak plynu 3 MPa

Tab. 4 Measured methane volumes for used gas pressure 3 MPa

Adsorpční náplň	Objem plynu [m ³]	Teplota [°C]	Přepočtený objem plynu* [m ³ při 0 °C]
bez náplně	0,0822	16,8	0,0774
AP4-60	0,1368	16,2	0,1291
C46	0,1430	15,2	0,1355

BAC	0,1520	16,2	0,1435
-----	--------	------	--------

Tab. 5 Naměřené objemy methanu pro tlak plynu 2 MPa

Tab. 5 Measured methane volumes for used gas pressure 2 MPa

Adsorpční náplň	Objem plynu [m ³]	Teplota [°C]	Přepočtený objem plynu* [m ³ při 0 °C]
bez náplně	0,0543	17,6	0,0510
AP4-60	0,1024	17,0	0,0964
C46	0,1108	16,7	0,1044
BAC	0,1210	17,6	0,1137

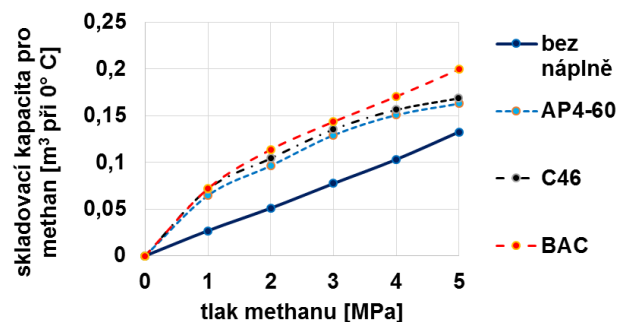
Tab. 6 Naměřené objemy methanu pro tlak plynu 1 MPa

Tab. 6 Measured methane volumes for used gas pressure 1 MPa

Adsorpční náplň	Objem plynu [m ³]	Teplota [°C]	Přepočtený objem plynu* [m ³ při 0 °C]
bez náplně	0,0287	18,0	0,0269
AP4-60	0,0688	17,7	0,0646
C46	0,0760	16,7	0,0716
BAC	0,0760	17,0	0,0720

*objem plynu byl ve všech případech přepočten na teplotu 0 °C a tlak 101,3 kPa

Porovnání objemů methanu skladovaného při různých plnicích tlacích v prázdné nádobě a v jednotlivých nádobách s různými adsorpčními náplněmi je na obr. 3.

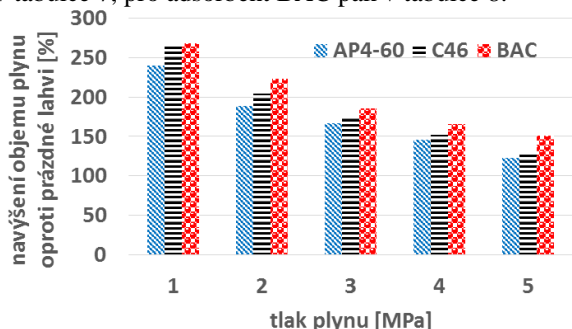


Obr. 3 Porovnání skladovací kapacity pro methan prázdné nádrže a nádrží naplněných různými adsorbenty

Fig. 3 Comparison of the methane storage capacity of the non-filled tank and tanks filled with varied adsorbents

Při testování poklesu adsorpčních kapacit v opakovaných cyklech plnění/vypouštění tlakové nádoby s použitím reálného zemního plynu se projevil pokles skladovací kapacity adsorpčních náplní způsobený nevratnou sorpcí některých látek z plynu v pórech adsorbentu. Procentuální navýšení skladovací kapacity tlakových lahví pro methan naplněných adsorbenty ve srovnání s prázdnou tlakovou lahví je znázorněno na obr. 4.

Objemy skladovaného plynu (při tlaku plnění tlakové lahve 5 MPa) pro adsorbent C46 jsou uvedeny v tabulce 7, pro adsorbent BAC pak v tabulce 8.



Obr. 4 Porovnání skladovací kapacity nádrží na ANG pro různé adsorbenty ve srovnání s nádrží CNG

Fig. 4 Comparison of the storage capacity for ANG storage tanks compared with the CNG storage tank

Tab. 7 Pokles skladovací kapacity nádrže na ANG naplněné adsorbentem C46 vlivem nevratné sorpce některých látek z plynu

Tab. 7 Decrease of storage capacity of the reservoir filled with the adsorbent C46 due to of irreversible sorption of certain substances from gas

Pořadí ads./des. cyklu	Objem plynu v nádrži [m ³ při 0 °C]	Pořadí ads./des. cyklu	Objem plynu v nádrži [m ³ při 0 °C]
1.	0,193	19.	0,185
2.	0,187	20.	0,185
3.	0,194	21.	0,186
4.	0,190	22.	0,179
5.	0,187	23.	0,175
6.	0,184	24.	0,178
7.	0,185	25.	0,178
8.	0,191	26.	0,172
9.	0,187	27.	0,181
10.	0,186	28.	0,179
11.	0,185	29.	0,174
12.	0,188	30.	0,174
13.	0,184	31.	0,17
14.	0,179	32.	0,171
15.	0,189	33.	0,173
16.	0,181	34.	0,175
17.	0,179	35.	0,179
18.	0,184		

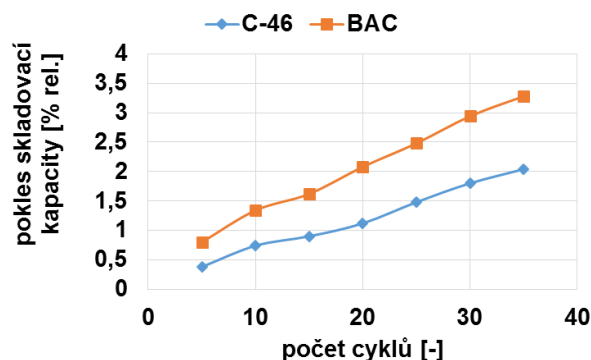
Údaje naměřené v jednotlivých cyklech vykazují určitý rozptyl hodnot, proto byly při dalším zpracování zprůměrovány do bloků pro vždy 5 po sobě navazujících měření. Procentuální pokles skladovací kapacity obou testovaných adsorbentů (C46 a BAC) vypočtený z těchto průměrných hodnot je uveden na obr. 5. Je patrné, že pokles skladovací kapacity pro zemní plyn je u obou testovaných adsorbentů lineární s počtem opa-

kovaných cyklů plnění skladovací nádrže zemním plynem. Tento pokles dosahuje u adsorbentu C46 asi 0,6 % rel. skladovací kapacity na každých 10 cyklů opakovaného plnění nádrže zemním plynem, u adsorbentu BAC pak asi 1 % rel. skladovací kapacity na každých 10 cyklů.

Tab. 8 Pokles skladovací kapacity nádrže na ANG naplněné adsorbentem BAC vlivem nevratné sorpce některých látek z plynu

Tab. 8 Decrease of storage capacity of the reservoir filled with the adsorbent BAC due to of irreversible sorption of certain substances from gas

Pořadí ads./des. cyklu	Objem plynu v nádrži [m ³ při 0 °C]	Pořadí ads./des. cyklu	Objem plynu v nádrži [m ³ při 0 °C]
1.	0,212	19.	0,201
2.	0,210	20.	0,199
3.	0,217	21.	0,197
4.	0,213	22.	0,204
5.	0,223	23.	0,200
6.	0,208	24.	0,198
7.	0,212	25.	0,192
8.	0,210	26.	0,190
9.	0,212	27.	0,196
10.	0,206	28.	0,203
11.	0,216	29.	0,189
12.	0,201	30.	0,190
13.	0,204	31.	0,192
14.	0,200	32.	0,188
15.	0,213	33.	0,190
16.	0,201	34.	0,194
17.	0,206	35.	0,187
18.	0,204		



Obr. 5 Pokles skladovací kapacity nádrží na ANG pro CNG v opakovaných plnicích cyklech

Fig. 5 Decrease of storage capacity of ANG tanks for CNG by repeated charging cycles

Problém poklesu skladovací kapacity nádrží na ANG je možné řešit zařazením dalšího adsorbentu

s náplní aktivního uhlí do systému plnění CNG před adsorbér s náplní molekulového síta určený k záchytu vodní páry. Další možností řešení je výměna adsorbentu za nový v nádržích vozidla na ANG během servisních prohlídek vozidla. V technické praxi se u vozidel na ANG patrně uplatní kombinace obou těchto způsobů.

4. Závěr

V laboratorních podmínkách byly testovány 3 různé komerčně vyráběné adsorbenty na bázi aktivního uhlí pro zvýšení skladovací kapacity tlakových lahví na zemní plyn používaný pro pohon motorových vozidel v rozsahu tlaků do 5 MPa. Bylo zjištěno, že v tomto tlakovém pásmu použití všech tří adsorbentů vede ke zvýšení skladovací kapacity tlakových lahví naplněných adsorbenty ve srovnání s prázdnou tlakovou lahví o stejném objemu; s rostoucím tlakem plynu v nádrži však nárůst skladovací kapacity pro ANG ve srovnání s CNG klesá. Při tlaku plynu 5 MPa je skladovací kapacita nádrže v případě ANG větší o cca 25 – 50 % oproti skladovací kapacitě pro případ CNG. Při tlaku 1 MPa je činí tento nárůst cca 130 – 170 %. Je to způsobeno skutečností, že adsorpční isoterma pro methan vykazuje největší nárůst právě v oblasti nižších tlaků methanu a při vyšších tlacích dojde k zaplnění adsorpčních pórů adsorbentu. Nárůst skladovací kapacity při dalším zvyšování tlaku plynu je většinou na úkor komprese plynu ve volných prostorech tlakové lahve.

Největší nárůst skladovací kapacity nádrže pro ANG byl zjištěn v případě použití aktivního uhlí BAC vyráběného na bázi ropných asfaltů, které je velmi kvalitní. Pokles skladovací kapacity s rostoucím tlakem plynu je u tohoto adsorbentu nejmenší ze všech tří testovaných materiálů. Nejvíce se to projeví v oblasti vyšších tlaků nad 3 MPa, kde ostatní adsorbenty jsou již plynem nasyceny, zatímco adsorbent BAC je schopen i při těchto tlacích plyn ještě částečně sorbovat.

Dva nejlepší adsorbenty (BAC a C46) byly dále testovány s použitím CNG v opakovaných adsorpčně-desorpčních cyklech za účelem zjištění poklesu sorpční kapacity. Zjištěný pokles sorpční kapacity pro methan a další sorbující se plyny ze CNG činí v případě adsorbentu C46 asi 0,6 % rel. a v případě adsorbentu BAC asi 1 % rel. na každých 10 cyklů adsorpce/desorpce. Tato deaktivace je s největší pravděpodobností způsobena nevratnou sorpcí některých složek CNG (vyšší uhlovodíky, odoranty, apod.) v pórech adsorbentu.

Literatura

1. Pfeifer P.: Advanced Natural Gas Fuel Tank Project; přednáška na Natural Gas Vehicle Technology Forum, San Francisco, 25. October 2011
2. Komodromos C., Pearson S., Grint A.: The potential of adsorbed natural gas for advanced on board storage in natural gas fuelled vehicles, IGRC, 1992
3. Mason J. A., Veenstra M., Long J. R.: Evaluating metal-organic frameworks for natural gas storage,

Department of chemistry, University of Carolina, 2013

4. Judd R.W., Gladding D.T.M., Hodrien R.C., Bates D.R., Ingram J.P., Allen M.: The use of adsorbed natural gas technology for large scale storage, 1998
5. Biloé S., Goetz V., Guillot A.: Optimal design of an activated carbon for an adsorbed natural gas system, Institut de science et génie des Matériaux et Procédés, University de Perpignan, 2001
6. Zakaria Z., George T.: The performance of commercial activated carbon adsorbent for adsorbed natural gas storage, IJRRAS 9 (2), 2011
7. Fuel storage system developments for natural gas vehicles. [online]. Dostupné na [www: http://www.angpinc.com/news/2016/5/3/adsorbed-natural-gas-products-inc-commercializes-the-first-ansi-ngv2-certified-on-board-low-pressure-ang-technology-storage-system-for-light-duty-vehicles](http://www.angpinc.com/news/2016/5/3/adsorbed-natural-gas-products-inc-commercializes-the-first-ansi-ngv2-certified-on-board-low-pressure-ang-technology-storage-system-for-light-duty-vehicles)
8. Data sheet AP4-60, pelletized activated carbon, Carbon Calgon Corporation, 2015
9. Data sheet Activated carbon C-46, Silcarbon Aktivkohle GmbH, 2014
10. Data sheet KUREHA BAC, Bead-shaped Activated Carbon, KUREHA Corporation, 2015

Summary

*Karel Ciahotný, Petr Lenkvík, Veronika Vrbová
University of Chemistry and Technology, Prague
Technická 5, 166 28 Praha 6, karel.ciahotny@vscht.cz*

Testing of adsorbents for the storage of compressed natural gas in natural gas powered vehicles

The disadvantage of using compressed natural gas in gas powered vehicles is large volume of storage tanks and their great weight. Therefore, search one for new technical solutions that would eliminate these deficiencies. One of them is the use of appropriate adsorption materials filling in storage tanks for compressed natural gas, which under certain conditions lead to increase storage capacity. In the article is described the testing of three different commercially manufactured adsorbents based on activated carbon to increase the storage capacity of natural gas cylinders. There were obtained the results of the increasing storage capacity of pressure tanks for natural gas by their filling with the activated carbon AP4-60 (Calgon Carbon Corporation), activated carbon C46 (Silcarbon Aktivkohle) and BAC (KUREHA Corporation). Also decreasing of the storage capacity used adsorbents was monitored caused as the influence of irreversible sorption of higher hydrocarbons, odorants and other substances contained in natural gas in the pores of used adsorbents.

It was found that in the pressure range of up to 5 MPa usage all three adsorbents leads to increased

storage capacity cylinders filled with adsorbent in comparison with a non-filled pressure cylinder of the same volume. By the gas pressure of 5 MPa is the storage capacity of the tank in case of adsorbed natural gas increased by about 25 – 50 % of the storage capacity in case of compressed natural gas. At a pressure of 1 MPa makes this increase approx. 130 – 170 %.

The two best adsorbent (BAC and C46) were further tested using CNG in repeated cycles of adsorption-desorption in order to determine the decline its sorption capacity. The detected decrease in sorption capacity for methane and other adsorbed gases of CNG in the case of adsorbent C46 is about 0,6 % rel. and in the case of adsorbent BAC about 1 % rel. for every 10 adsorption/desorption cycles.