

用作汽车燃料的天然气 低压吸附贮存系统的开发和研究

肖锦堂*

(四川石油管理局天然气信息研究所)

摘 要 用作汽车燃料的天然气低压吸附贮存系统是当前正在加紧开发中的一门新兴工艺。其正在研究之中的两大技术课题是：开发一种性能优良，能提高 CH_4 贮存的吸附剂；设计出一种汽车上使用，重量较轻的新型吸附天然气贮存容器。同时，还必须解决吸附—解吸过程特征相关的热效应；原料天然气中重烃对吸附剂吸附贮存容量和解吸释放容量的影响等问题。目前，活性炭作为吸附剂是最有前途的，新型活性炭吸附剂的开发研制工作正在英国、日本、加拿大等国的许多家公司进行。

主题词 车用燃料 天然气 低压 吸附 吸附剂 贮存装置 试验 研究

用作汽车燃料的天然气低压吸附贮存系统是80年代末到90年代初正在加紧开发中的一门新兴工艺。由于它具有压力低(通常在3.5 MPa下吸附贮存)，贮存容器自重轻，形状选择余地大，可充分利用汽车上一些无法利用的有限空间等优点，在天然气汽车行业受到足够重视。

目前，该工艺的开发研究工作仍在继续进行中，主要是针对工艺实用化所面临的两大技术课题，即开发出一种性能优良，能提高 CH_4 贮存密度的吸附剂和设计出一种适合汽车上使用，重量较轻的新型贮存容器。同时，还必须解决与吸附—解吸过程特征相关的热效应，原料天然气中重烃对吸附剂的吸附贮存容量和解吸释放容量的影响等问题。

1. 吸附剂的开发

通过对众多高表面、多孔固体吸附剂，包括沸石、活性 Al_2O_3 、分子筛、硅胶和活性炭的筛选，业已

得出了活性炭用作吸附剂是最有前途的结论。目前从事的开发工作均以活性炭为基础进行。

在装有活性炭吸附剂的钢瓶贮存容器中 CH_4 的总密度 ρ 可用下式来计算：

$$\rho = \frac{P_g V_g + \Gamma m_a}{V}$$

式中： ρ_g 为气相(CH_4)密度；

V_g 为钢瓶中空隙体积；

Γ 为单位质量活性炭吸附的 CH_4 量；

m_a 为活性炭的质量；

V 为钢瓶容积。

当钢瓶中活性炭装填紧密或贮存压力较低的情况下，上式实际上可近似为：

$$\rho = \Gamma \frac{m_a}{V}$$

即吸附贮存 CH_4 的总密度主要取决于活性炭的吸附性能 Γ 和装填密度 m_a/V 。

脱除干净，因而液化天然气是一种比压缩天然气质量还要好的燃料。

深冷法制取液化天然气要求将天然气的含水量脱到0.1 mg/L以下，或保证水露点为 -170°C ，同时还要求将 CO_2 含量脱至50 mg/L以下，在脱碳过程中硫化物已被全部脱除干净。通过预冷或逐阶致冷，已将冷凝下来的重烃排除掉，所以液化天然气实际上是纯度极高的液化甲烷。

因此，液化天然气是天然气汽车最清洁的燃料，没有必要再制定车用液化天然气的气质标准。

参 考 文 献

- 1 美国气体加工和供应者联合会编，潘光坦译. 气体加工工程数据手册. 北京：石油工业出版社，1984

(收稿日期 1995—02—14 编辑 王瑞兰)

* 肖锦堂，作者简介见本刊1994年第6期。

当贮存容器内装有吸附剂时,可将容器的空间体积分成4部分:①炭粒子之间的空隙体积;②视为与空隙一样不发生吸附作用的大孔体积;③炭原子骨架占据的体积;④发生吸附使用的微孔体积。

图1的A和B表示了容器装有直径为1~2 mm 颗粒状活性炭和将活性炭制成有规则的与容器形状相同的型炭两种吸附剂,其容器空间利用率对比结果。

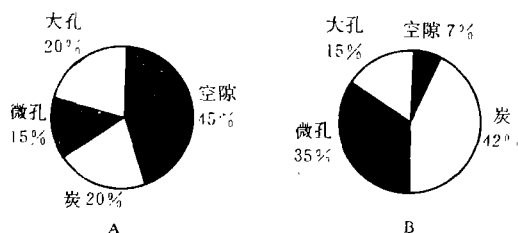


图1 装填颗粒状炭(A)和型炭(B)容器的空间利用率
Fig. 1. The space utilization factor of container used for granular carbon(A) and moulding carbon(B)

图B中各项之和为99%,系引用原图。——编者注

由于型炭大大减少了空隙体积和降低了大孔体积的比例,因此显著增加了微孔体积的比例,有利于提高吸附贮存密度。

理论上的模拟计算结果指出:就型炭而言,3.4 MPa压力下ANG的 CH_4 贮存容量和从3.4 MPa压力解吸到0.14 MPa的 CH_4 释放容量分别为244 V/V和220 V/V(V/V含义是指单位体积贮存容器所能吸附贮存和解吸释放在288.71 K、0.101 325 MPa下 CH_4 的体积),与20.7 MPa CNG对应的240 V/V和216 V/V值相当,而颗粒状炭对应的值则分别只有169 V/V和153 V/V,因此活性炭吸附剂实用的开发目标定在170~190 V/V认为是适宜的。

现有商业生产的活性炭尚不能达到这样高的吸附容量,但据称一种将炭粒子之间空隙挤压出来并用少量热塑性树脂固结制得的AX-21活性炭吸附剂,在3.5 MPa、25℃条件下的 CH_4 吸附贮存容量可达144 V/V;而另一种由Amoco公司制造的高表面积GX-32活性炭,采用合适的装填方法,有可能在压力为3.6 MPa的环境温度下,使吸附贮存容量达到160 V/V。新型的活性炭吸附剂开发研制工作现正许多家公司进行,简介如下:

(1)英国 British Gas Plc 联合了 Sutcliffe Speakman Carbon Ltd 和几家北美煤气公用工程公司,组成名为AGLARG组织,以合作开发活性炭吸附剂。其成员有:亚特兰大煤气灯光公司、太平洋天

然气和电力公司、天然气消费者有限公司、科罗拉多公共服务公司、北印第安纳公共服务公司、英国天然气公司、萨特克利夫斯皮克曼碳公司、天然气研究所。

将椰子壳(CNS)粉碎、高温下碳化和水蒸气活化(早期曾采用过 H_3PO_4 、 ZnCl_2 的化学活化方法,因产生大孔结构而放弃了)得到的颗粒状CNS炭,加入专用粘结剂再加压成型的活性炭。经测定 CH_4 的吸附贮存和解吸释放容量离150 V/V的预期值尚有一段距离,现正从3方面着手改进:①选择合适的粘结剂,以消除其残留物堵塞孔隙带来的不利影响;②在加压成型前,调整颗粒尺寸配比,以增加吸附剂的装填密度;③改进活化处理方法,以提高微孔容积比例。

其中活化处理的改进工作拟采用选择性化学吸附 O_2 的活化技术。据称这种活化工艺较常规850℃下用 CO_2 活化, CH_4 的吸附贮存容量可提高18%,而且适合对型炭的活化处理。例如按照该活化方法处理的PVDC型炭,在3.45 MPa、25℃下的 CH_4 吸附贮存和解吸释放容量分别可达到170 V/V和135 V/V,并依然保持它较高的硬度和密度。

(2)日本大阪气体有限公司开发了一种由煤焦油沥青作原料生产出高活性,光学上为内消旋的炭微球(尺寸2~60 μm),再经KOH活化后制得的AMB系列活性炭吸附剂,其吸附贮存容量可达到理论模拟值的90%。如果装填比为70%, CH_4 在3.1 MPa和25℃条件下的贮存容量可超过150 V/V,被认为是现有吸附贮存 CH_4 的最佳活性炭吸附剂。

(3)以沥青为原料制作的活性炭纤维(ACF),其微孔容积通常高于颗粒炭。日本千叶大学报道了用细颗粒MgO改性以进一步提高ACF吸附性能的方法,如图2所示,MgO-ACF的 CH_4 吸附量通常较ACF高,其饱和吸附量则较ACF增加了50%。

(4)加拿大魁北克大学和城市煤气公司等单位采用高表面积活性炭粉末作为吸附剂,用2%重量聚乙烯醇作为粘结剂,在压力大于或等于140 MPa时加压成型,可使活性炭粉末的总体积减少超过50%,密度提高50%以上而达到0.70 g/mL。这种高密度吸附剂具有抗粉化性能,3.45 MPa、25℃下 CH_4 的吸附贮存容量可达0.123 g/mL,相当于184 V/V。粘结剂和活性炭粉末的混合是在溶剂中进行的,加压成型前,溶剂通过气化和加热被脱除。

(5)美国 Allied-Signal Inc 通过调整1,1-二氯乙烯(VDC)悬浮聚合作用的条件,以提高碳化聚合

物制取合成碳分子筛吸附剂的原料聚合物密度,从

随时间的变化情况,如图3所示。

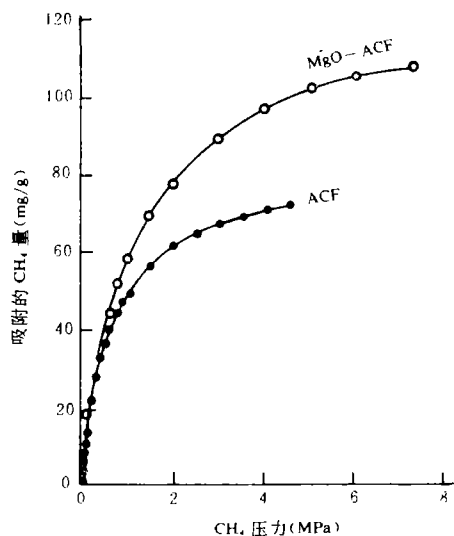


图2 30℃时 ACF 和 MgO-ACF 的甲烷吸附等温线

Fig. 2. Methane adsorption isotherm of ACF and MgO-ACF at 30℃.

而增加了碳分子筛吸附剂的天然气解吸释放容量。该发明制得的碳分子筛吸附剂较其它活性炭吸附剂的优点还在于它是疏水性的,不吸附水,而且对天然气中存在的 CO_2 和其它杂质,吸附能力亦较弱,不会造成天然气吸附贮存容量的降低。

此外,国际斯坦福大学研究所还报道了采用可溶胶(Sol-gel)工艺合成具有高吸附容量的有机和无机新型吸附剂;大阪气体有限公司采用载有金属或金属化合物如 $\text{CoO}(\text{OH})$ 的 ACF 用作 ANG 吸附剂;Cargon Carbon Corporation 选用一定颗粒尺寸配比,可使吸附剂的装填密度达到颗粒表现密度的130%以上。

2. 吸附—解吸过程中的热效应

由于吸附剂是热的不良导体,吸附—解吸过程的放热和吸热(特别是快速充气和释放)所引起的活性炭吸附剂床层的温升和温降,对吸附贮存容量和解吸释放容量有明显影响。

理论上模拟计算结果指出,25℃下从0.14 MPa绝热充气到3.4 MPa 贮存压力,活性炭吸附剂的温升为74~87℃,较等温充气吸附贮存容量降低了45%~48%。早期实验测定绝热充气引起的温升为55℃,可使吸附容量减少20%;解吸引起的温降,使吸附剂在还吸附有8.3%~18.5% CH_4 时,解吸就停止了。

颗粒状 CNS 活性炭装在0.5 L 模拟试验的贮存容器中进行吸附—解吸实验时,典型的压力、温度

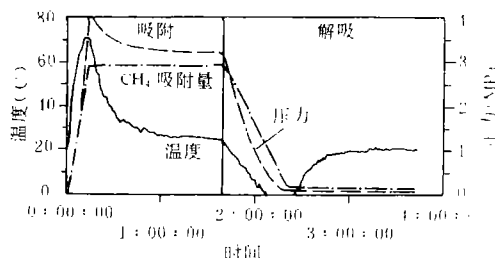


图3 颗粒状活性炭(图1A)吸附—解吸中的压力、温度随时间分布图

Fig. 3. Pressure-temperature-time relations during adsorption-desorption of granular active carbon.

充气时间对活性炭吸附剂的温升和吸附贮存效率的影响如,图4所示。

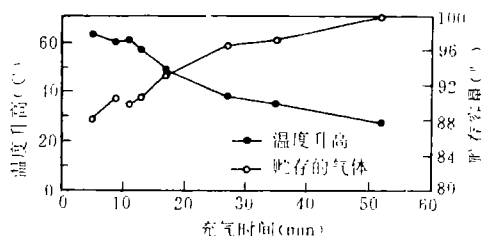


图4 充气时间对活性炭温度和充填效率的影响

Fig. 4. Influence of aeration time on the temperature and packing efficiency of active carbon.

实际应用中为避免热效应的不利影响,可采用的解决办法:①在接近等温下的慢速充气,这就需要较长充气时间;②快速充气到较高压力,然后随吸附床温度降低到与环境相平衡的温度时,因吸附容量增加而使充气压力下降到正常所需求的3.5 MPa;③气体进入吸附床前经换热器预冷;④采用压制成形的、传热性能良好的型炭吸附剂,与颗粒炭吸附剂相比,导热性可改善60%。

然而对于实用中因汽车启动或加速要求甲烷快速释放而外部又没有提供热源情况下,活性炭吸附床中心部位可以室温降至足够低的温度。例如当起始贮存压力为9 MPa,钢瓶中 CH_4 以5 L/min 的速度释放时,活性炭床中心部位和贮存容器器壁温度下降情况,如图5所示。

为此,美国燃气工艺研究所(IGT)和天然气研究所(GRI)开发了一种不需要换热器、鼓风机和其它外部设备的,称为钝化(passive)的热能贮存系统(TES),以提供快速解吸时所需的热量。该系统的基本原理是基于在装填活性炭吸附剂的贮存容器中,

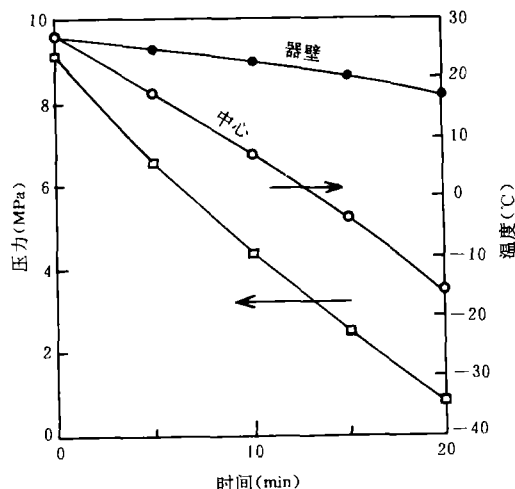


图5 温度和压力随解吸时间的变化

Fig. 5. Temperature-pressure-desorption time relations.

加入一种用合适材料包裹起来,并在环境温度或环境温度以上会发生相变的物质,通过相变物质的溶化和凝固以吸收和放出在吸附—解吸过程中产生和需要的热量。IGT 推荐选用的相变物质是 $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{LiNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$,其加入专用添加剂以抑制对包裹材料的腐蚀。经500次循环试验后,溶化和凝固两者温度仍一致,显示出良好的热稳定性。

包裹材料推荐使用具有中等强度、抗腐蚀的铝合金6061-T 6,以减轻 TES 系统重量。这种材料的组成: Mg 为1%, Si 为0.6%, Cu 为0.25%, Cr 为0.25%,其余为 Al。

对 AX-21 活性炭, IGT 曾在1 L 容积的钢瓶中,比较了使用和未使用 $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 相变物质的绝热快速充气吸附贮存容量。结果表明采用 TES 系统快速充气时,活性炭的贮存/释放容量提高了1.54倍;在扣除了活性炭被 TES 物质占据的体积后,钢瓶的贮存/释放容量提高了1.27倍。

3. 贮存容器

目前设计的天然气低压吸附贮存容器结构形式共有3种。第1种是由 Rolls-Royce 设计的内部具有蜂窝状构造的平底结构形式,如图6所示。

该设计是建立在为先进的航空发动机风机叶片而开发的工艺基础上的。使用 Ti 结构材料,并采用了高温下的超塑成型和真空加压扩散结合工艺,使制造出的这种平底容器具有极高的强度和刚度。现已生产出适于装填型炭吸附剂的容器,不久即将投入试验。

第2种亦是加工成非圆柱形的平底结构形式,并可与汽车主体连在一起。容器装有内拉条,中间空道

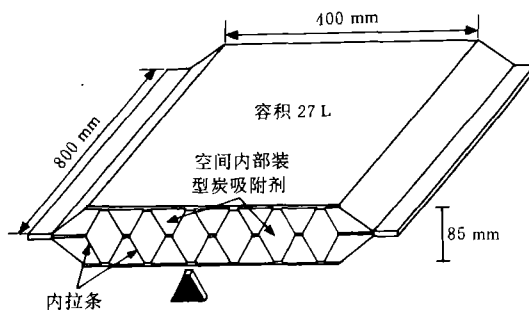


图6 Rolls-Royce 设计的 ANG 容器示意图

Fig. 6. Sketch map of ANG container designed by Rolls-Royce.

装活性炭吸附剂。将铝合金材料用先进的挤压工艺制造,以降低成本,减轻重量,提高强度和使用寿命,现 British Gas Plc 正在进行设计。

以上两种形式的容器适于装填传热性能良好的型炭吸附剂。当使用颗粒状活性炭吸附剂时,IGT 初步设计的具有 TES 系统的贮存容器如图7所示。

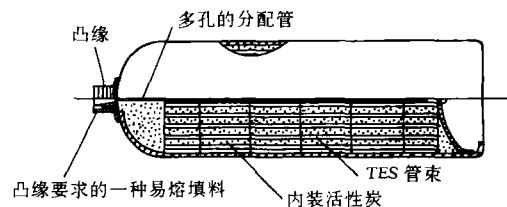


图7 带 TES 系统贮存容器的初步设计图

Fig. 7. The preliminary design of storage container with TES system.

该容器是由一个模压的壳体,一个中心多孔的分配管/集气管和一个凸缘所构成。TES 管的尺寸、数量及位置由活性炭床和相变物质的静态和动态性能来确定。

4. 天然气中的重组分

天然气中存在的微量重烃,特别是高于 C_4 的烃类及硫加臭剂会不可逆地吸附在活性炭上而导致吸附贮存容量逐渐降低。日本大阪煤气开发和研究中心研究了合成城市煤气(组成: CH_4 为88.9%、 C_2H_6 为5.0%、 C_3H_8 为5.2%、 C_4H_{10} 为0.9%)在 AMB 活性炭吸附剂上进行多次吸附—解吸循环试验,测得解吸气体组成变化的情况,如图8所示。发现从第5次循环开始,解吸气体中出现了 C_2H_6 ;第15次循环开始出现 C_3H_8 ;而 C_4H_{10} 在解吸气体中却永不出现。此时,分析 AMB 活性炭上残留吸附气体的组成: CH_4 为28%、 C_2H_6 为11%、 C_3H_8 为52%、 C_4H_{10} 为9%。

为28%, C_2H_6 为11%, C_3H_8 为52%, C_4H_{10} 为9%。

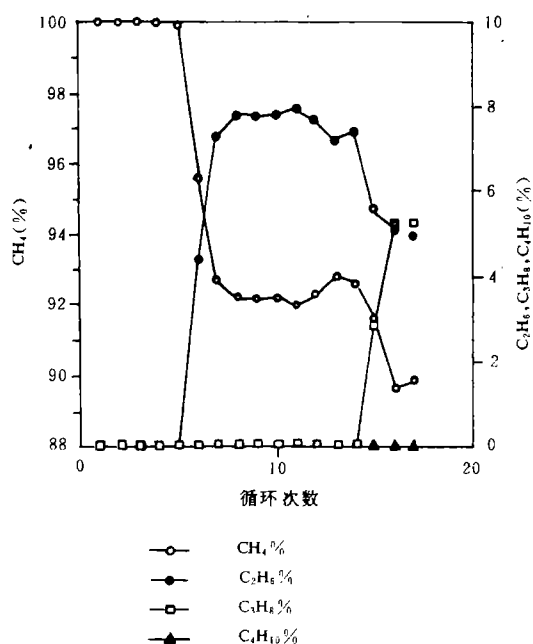


图8 解吸气体组成随循环次数的变化

Fig. 8. The Variation of desorption gas composition with cycle number.

当活性炭吸附剂在吸附含少量重烃的天然气循环使用一段时期后,需在高于250℃、0.4 kPa 压力下脱气1 h 进行再生。实际应用中,推荐使用纯甲烷或者在贮存容器主吸附床之前加装一个装有活性炭的保护床以捕集微量重烃。在解吸循环时,通过加热保护

床使微量重烃随主吸附床解吸气体一起脱除。

波兰的学者研究了甲烷含量为96.3%的天然气,在活性炭上的吸附贮存容量随吸附—解吸循环次数的变化后指出,往250次吸附—解吸循环后,活性炭的吸附贮存容量只下降了12%左右。

5. 行车试验

尽管英国 British Gas Plc 联合 Sutcliffe Speakman Carbons Ltd 等公司的天然气低压吸附贮存系统开发和研究工作还在进行中,然而采用颗粒状 CNS 活性炭吸附剂的吸附天然气汽车已做过行车试验。试验结果表明,以100 km/h 车速行驶时,在开始行驶的一段时间里,吸附贮存系统可以提供发动机所需的气体数量,然而在继续行驶中,由于装填在钢瓶中的颗粒状活性炭传热能力差,导致吸附剂床处于中心部位的温度从18℃(环境温度)下降到-6℃,致使解吸释放的气体无法满足发动机要求,不得已将燃料系统切换成汽油。采用型炭吸附剂的天然气汽车行车试验的准备工作。据称已就绪,不久即将投入试验。

IGT 曾于1990年发表的一篇关于该工艺的技术经济分析报告指出,ANG 是一项在经济上可行且有竞争力的替代 CNG 的技术。尽管目前还有些问题有待解决,但可以预料,商业化应用已为期不远,一旦替代 CNG,其影响将是深远的,很值得我们去研究和开发。

(收稿日期 1995—10—05 编辑 王瑞兰)

中国将邀请八至十位外国石油部长 参加第十五届世界石油大会

据悉,中国石油天然气总公司王涛总经理于最近在澳大利亚墨尔本召开的世界石油大会科技规划委员会(SPC)和大会筹备委员会(CAC)工作会议上表示,在第十五届世界石油大会期间将邀请8至10位外国石油部长出席部长论坛,介绍各国石油工业的状况,增进各国之间的了解,促进交流与合作。同时将严格遵循大会章程,不涉及政治事务。

我国陆上最深的一口水平井完钻

1996年1月18日12时,我国陆上第一口设计井深最深、施工难度最大、水平井段最长的水平井——塔中水平4井,在塔里木探区钻成。该井是塔指在塔中四油田布的第四口重点开发水平井,由塔里木胜利钻井公司总承包。该井斜深4 318米,垂深3 582米,井斜92.4度,方位142.5度,纵距0.00米,横距9.42米,靶心距9.42米,水平段长600.6米。该井1995年9月20日18时一开,历时120天18小时,全井比计划周期提前30天完钻,600.6米的水平井段仅用30天20小时,中靶精度、钻井速度等技术指标均创全国最新纪录。经完钻电测,各项技术指标均达到工程设计要求。

居维清 摘自《中国石油报》1996—01—29

requirements of natural gas automobile fuels of our country.

SUBJECT HEADINGS: Natural gas, Automobile, Fuel, Quality, Standard.

Shi Jiansheng, senior engineer, graduated from Xi'an Petroleum Institute in 1954; He is long engaged in technical work, and has contribution to balanced drilling, deep drilling and fire extinction of gas well; now he is the general manager of Huayou Natural Gas Ltd. Add: (610051) Fuqing Rd., Chengdu, Sichuan. Tel: (028) 3324911—217433.

Xiao Jingtang (*Natural Gas Information Research Institute of Sichuan Petroleum Administration*):
THE DEVELOPMENT AND RESEARCH OF LOW PRESSURE ADSORPTION STORAGE SYSTEM FOR NATURAL GAS AUTOMOBILE FUELS, NGI 16(2), 1996: 65~69

ABSTRACT: The low pressure adsorption storage system for natural gas automobile fuels is a new technology under development. There are two themes under research, one is developing a kind of adsorbent that can improve the storage of CH_4 ; the other is designing a new, light storage container for natural gas adsorption, and can be used in automobiles. In addition, the heat effects related to adsorption-desorption process, and the affection of heavy hydrocarbon in raw natural gas on adsorption/desorption capacity. At present, active carbon is the most prospective adsorbent and the development of advanced active carbon is to start in England, Japan and Canada.

SUBJECT HEADINGS: Fuel, Natural gas, Low pressure, Adsorption, Adsorbent, Storage facility, Testing, Research.

Chen Changqing (*Xi'an Communication University*), Wu Jianghong, Yan Zhengui, Wang Shuhua:
ANALYSIS OF PHASE CHANGE MULTI-FLOW HEAT EXCHANGER USED IN HYDROCARBON PROCESSING, NGI 16(2), 1996: 70~71

ABSTRACT: In the engineering of hydrocarbon processing and gas liquefaction separation, phase change heat exchange and non-phase change heat exchange are always mixed together. These two kinds of heat exchange have different heat exchange pattern, to design phase change heat exchanger, it's necessary to distinguish the limit between them. Further more, in the high effects, compact heat exchange surface, the determination of phase change coefficient is still unresolved, and the author discussed the problem.

SUBJECT HEADINGS: Light hydrocarbon, Processing, Phase change, Heat exchanger, Dew point, Bubble point.

Tang Xiaodong (*Southwest Petroleum Institute*), Yi Daiyi, Jing Mingxue: **APPLICATION OF TRANSFORM ADSORPTION TECHNIQUE IN OIL-GAS INDUSTRY**, NGI 16(2), 1996: 72~76

ABSTRACT: Transform adsorption technique is a kind of gas separation method started in 1960's. It is suitable to various gas sources and has many other advantages, such as high purity, no pollution and no corrosion of its products, simple process, high automatization and energy-saving. It is proved the application of this technique in air drilling, production of condensate natural gas and crude oil, purification of natural gas and oil-field associated gas, Claus process, light ends recovery and helium extraction is feasible and has economic benefits. Transform adsorption technique has wide applied prospects in China's oil-gas industry.

SUBJECT HEADINGS: Gas drilling, Oil and gas production, Gas purification, Condensate recovery, Helium recovery, Sulfur recovery, Transform adsorption.

Tang Xiaodong, Lecturer, graduated from Southwest Petroleum Institute in 1985; Now he is engaged in teaching and research work of petroleum refining and natural gas processing; He has published several papers. Add: (637001) Nanchong, Sichuan. Tel (0817) 2234412-3079.