

# 我国天然气吸附储存技术的研究进展 \*

陈进富 \*\* 瞿 梅 徐文东

(石油大学环境工程研究开发中心)

陈进富等. 我国天然气吸附储存技术的研究进展. 天然气工业, 2002; 22 (4): 95 ~ 97

**摘 要** 随着“西气东输工程”的实施, 以气代煤、以气代油将成为解决我国东部城市环境污染和缓解石油资源紧张问题的有效措施。由于天然气体积能量密度低, 因此, 天然气的有效储存是推广使用天然气, 特别是天然气汽车的重要方面。介绍了天然气吸附储存技术在我国的研究现状及部分研究成果, 包括: 天然气吸附储存的原理与特点, 天然气吸附剂的结构与性能, 吸附天然气汽车试验等, 展望了天然气吸附储存技术的应用前景。研究表明, 吸附储存技术在天然气汽车、天然气储存替代 LPG 民用、天然气储存调峰、天然气无管网运输、环保、国防等领域均具有较广阔的应用前景。

**主题词** 天然气 吸附剂 吸附量 天然气储存 储存装置

## 天然气吸附储存的原理与特点

吸附天然气简称 ANG。利用高比表面、富微孔的吸附剂在中低压下吸附储存天然气可以在高压下 CNG 的储气能量密度, 这是吸附储存天然气的基本原理 (图 1)。在储存容器中加入吸附剂后, 虽然

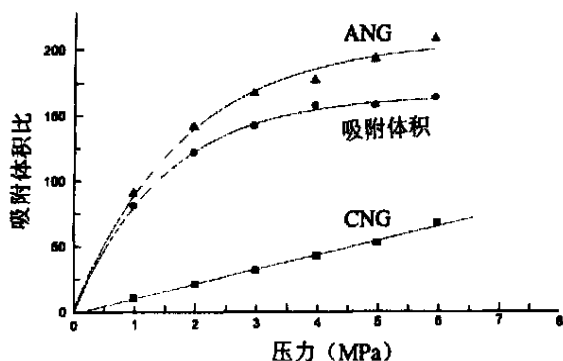


图 1 ANG 的储存原理图

吸附剂本身要占据部分储存空间, 但因吸附相的天然气密度高, 总体效果是将显著提高天然气的体积能量密度。ANG 的最大优点在于低压下 (3.5 ~ 5 MPa, 仅为 CNG 的 1/4 ~ 1/5) 即可获得接近于高压下 (20 MPa) CNG 的储存能量密度。因其储气压力

低, 故在储气设备的容重比、型式、系统的成本等方面较 CNG 有较大优势。

## 天然气吸附剂

### 1. 吸附剂的储气性能

吸附剂是 ANG 技术的关键, 也是国内从事 ANG 技术开发的重点。在中国石油天然气集团公司的资助下, 石油大学 (北京) 于 1990 年首先在国内开展了 ANG 技术的研究, 成功开发了天然气吸附剂的生产技术。天津大学、中科院山西煤炭化学研究所、北京化工大学、华南理工大学、清华大学等单位也已开始了对 ANG 技术的开发与基础研究工作。ANG 在国内已成为一项热点研究技术, 并已经取得了较大的进展。表 1 是国内报道的典型天然气吸附剂结构与性能, 表 2 为石油大学 (北京) 开发的粉状天然气吸附剂的性能。

由表 2 可知, 几个系列的天然气吸附剂 (粉状) 其性能一般为堆密度  $0.2 \sim 0.3 \text{ g/cm}^3$ , 产率为 55 % ~ 70 %, 质量吸附量为 11 % ~ 17 %, 最高达 17.7 %, 在 5.0 MPa 下, 其有效的体积吸附量为 100 ~ 110 (体积比), 达到了较为理想的结果, 吸附剂成型后, 其体积比可提高 50 % ~ 70 %, 储气量可达 150 (体积比) 以上。

\* 本文属国家“十五”科技攻关项目 2001BA605A14 部分成果。

\*\* 陈进富, 1964 年生, 博士, 副教授; 主要从事天然气吸附储存、氢能化学储存等教学、研究工作。地址: (102200) 北京市昌平水库路。电话: (010) 89733637。E-mail: cjf64@sina.com

表 1 国内典型天然气吸附剂的特性

单位	原料	吸附剂结构性质					甲烷储存性能		文献
		比表面积 (m <sup>2</sup> /g)	孔容 (mL/g)	孔径 (nm)	堆密度 (g/mL)	块密度 (g/mL)	吸附质量分数 25 3.5MPa	吸附体积比 25 3.5MPa	
石油大学(北京)	石油焦	3 222	1.78	1~2	0.28	0.51	17.7(粉状)	105/93(粉状) 176/158(成型) <sup>1)</sup>	[1] [2] [3]
北京化工大学	市售炭	2 966	-	1~2	-	-	-	-	
山西煤化所	石油焦	2 953	1.28	1~3	0.25	0.45	28.9	170/-	
华南理工大学	PVC	3 191	1.75	-	0.17	-	-	-	

注:1)在 25 ,由 5MPa 释放到 0.1MPa 的有效释放量。

表 2 UPC 生产的部分天然气吸附剂性能

样 品	堆密度 (g/cm <sup>3</sup> )	产率 (%)	质量吸附量 <sup>1)</sup> (质量分数)	体积吸附量 <sup>2)</sup> (体积比)	滞留量 (%)
1	0.31	67.2	13.7	117.1	7.9
2	0.25	56.9	12.6	105.3	5.9
3	0.28	42.1	13.5	109.3	7.1
4	0.27	58.8	13.4	104.5	8.9
5	0.26	60.6	11.6	103.5	6.7
6	0.26	55.0	13.2	108.0	5.7
7	0.22	48.7	14.7	106.0	8.4
8	0.25	61.8	16.3	107.5	7.1
9	0.23	54.4	17.7	111.5	7.4
10	0.32	69.5	15.3	114.0	8.8

注:1)是在 25 ,由 5.0MPa 释放到 0.1MPa 的有效释放量;2)是在 25 、3.5MPa 下测定的值。

2. 天然气吸附剂的结构

典型吸附剂的孔分布曲线如图 2 所示。表 3、4 分别表示出吸附剂的孔结构参数和表面化学结构。由图 2 可知,天然气吸附剂的微孔主要分布在 1~2 nm,比表面积、微孔容积不同的吸附剂,其孔分布基本类似,但其孔容积有显著差异(见表 3),表明在孔分布基本一致的情况下,微孔的数量对吸附剂存储天然气有着重要的影响。

由表 4 知,经活化后的吸附剂样品的表面化学状态发生了明显变化,形成了表面羟基、羰基、羧基、碳酸根等含氧官能团。并随样品吸附量的增加,芳香碳和石墨碳含量逐渐降低,而羟基含量有明显增

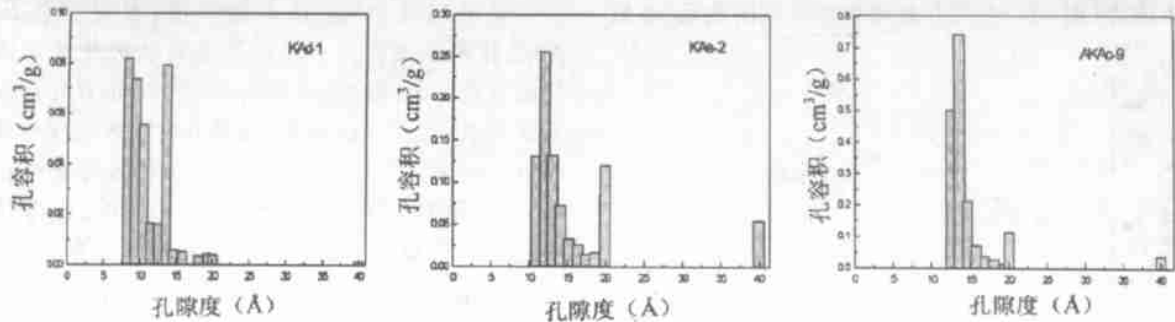


图 2 典型天然气吸附剂的分布曲线

表 3 吸附剂的孔结构参数

样品	吸附剂结构性质				
	BET 比表面积 (m <sup>2</sup> /g)	总孔容 (mL/g)	微孔孔容 (mL/g)	孔径 (nm)	堆密度 (g/mL)
KAd-1	530	0.28	0.27	1~2	0.62
KAe-2	2 124	0.76	0.70	1~2	0.28
AKAc-9	3 075	1.71	1.61	1~2	0.26

加,说明羟基的存在可能有利于吸附剂储气性能的改善,或者羟基的存在可能改变或修饰了吸附剂的孔结构,调整了孔结构的大小,有利于储气性能的提高。

大量研究结果表明,理想的天然气吸附剂应具

备以下特点。

- 1) 吸附剂应具有较大的比表面积和适宜的微孔结构。一般吸附剂的比表面积应介于 2 000~3 000 m<sup>2</sup>/g;孔径分布集中,孔大小介于 1.0~2.0 nm;微孔孔容应占总孔容的 85%以上。吸附剂表面积、孔分布、微孔数量是决定吸附剂性能的 3 个重要参数。
- 2) 吸附剂对天然气的储气能力高。在 3.5 MPa 下,吸附剂应有 100(体积比)以上(固定吸附储存)或 150(体积比)以上(移动式吸附储存)的天然气(主要包括甲烷和乙烷)有效存储能力。
- 3) 吸附剂的制备工艺简单、成本低。
- 4) 吸附剂的使用寿命长,能再生使用。

表 4 石油焦吸附剂的表面化学结构分析

归 属	KAf - 1a		KAc - 19		A KAd - 2	
	结合能(eV) 峰	所占面积比例	结合能(eV) 峰	所占面积比例	结合能(eV) 峰	所占面积比例
石墨芳香碳、	284. 12	72. 44 %	284. 12	70. 02 %	284. 13	52. 85 %
C - OH	285. 22	11. 43 %	285. 60	19. 82 %	285. 49	25. 22 %
C = O	286. 67	12. 60 %	287. 46	7. 14 %	287. 36	7. 23 %
O = C - O	288. 88	3. 53 %	289. 30	3. 02 %	289. 13	9. 74 %
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	—	—	—	—	291. 45	4. 96 %
吸附量(质量分数)	10. 5		14. 5		17. 7	

此外,气质条件对吸附剂储气性能的影响、吸附过程中的热效应及其解决方案、吸附剂的成型技术等问题作者也进行了研究,并已先后两次进行了吸附剂的中试试生产,表明吸附剂的生产工艺是可行的,吸附剂的性能也是稳定可靠的。

ANG 的应用

ANG 随车储存作汽车燃料是一项颇具挑战性,同时也是一项富有发展前景的研发工作,美国已成功开发了 ANG 示范车<sup>[4]</sup>。石油大学(北京)的 ANG 研究小组已于 1994 ~ 1995 年间先后两次进行了 ANG 行车试验,有关试验结果见表 5 所示。吸附剂性能与吸附储存设备改进后的示范 ANG 轿车(夏利 7131U 型)近期已投入试验。

表 5 ANG 行车试验结果

项 目	解放 CA - 141	跃进 NJ104IS
耗气量(m <sup>3</sup> /100km)	22. 5	15. 9
吸附罐体积(L)	2 ×70(2 个 CNG 瓶)	79(4 个小吸附管)
吸附剂密度(g/cm <sup>3</sup> )	0. 25	0. 25
吸附剂形态	粉状	40 ×40 的圆柱状
储气压力(MPa)	6. 0	6. 0
储气量(m <sup>3</sup> , 25 °, 0. 1MPa)	14. 5	8. 6
容重比(L/ kg)	1. 1	0. 95
体积比	103	109
改车器件	与 CNG 系统一致	与 CNG 系统一致
每次行车距离(km)	65	51
总行车距离(km)	3 200	2 012

表 6 是示范 ANG 轿车的有关设计指标。

ANG 技术展望

国内 ANG 技术的研究主要集中在高效天然气吸附剂的开发研究方面,并已取得了较大的成果,为实际应用奠定了基础,该技术已引起了许多企业的关注。ANG 技术及其关键的吸附材料有望在下述领域中获得应用: 天然气吸附储存替代 CNG 或

表 6 ANG 汽车设计结果

项 目	夏利 7131U
耗气量(m <sup>3</sup> /100km)	5. 5
吸附罐体积(L)	70 + 30(箱式结构)
吸附剂密度(g/cm <sup>3</sup> )	0. 45
吸附剂形态	60 ×60 ×150 的块体
储气压力(MPa)	状
储气量(m <sup>3</sup> , 25 °, 0. 1MPa)	5. 0 10. 5 + 4. 5
容重比(L/ kg)	1. 2
体积比	150
改车器件	与 CNG 系统一致
每次行车距离(km)	190 + 80
总行车距离(km)	5 000

LPG 作民用或车用燃料; 天然气吸附储存调峰; 汽油罐装车间、加油站挥发烃的吸附回收; CNG 子母站吸附转运车; CNG 加气站精脱水、脱硫; 有毒有害气体的吸附过滤; 液体产品的脱色; 吸波材料。

随着 ANG 技术的成熟,它有望在天然气储存车用、天然气储存替代 LPG 民用、环保、国防等方面得到全面应用,形成新的产业。国内在低成本吸附剂的工业化生产、吸附剂成型技术、吸附储存设备的开发方面还有待加强工作。

参 考 文 献

1 Cook T L , Hørne D B. Low pressure adsorbed natural gas vehicle demonstration. 20<sup>th</sup> world gas conference , Copenhagen , Denmark , June , 1997

2 Matranga K R , Myers A L , Gandt E D. Storage of natural gas by adsorption on activated carbon. Chemical Eginering Scince ,1992 ;47 (7) :1569 ~ 1579

3 Chen X S ,Mcananey B *et al.* Theoretical and experimental studies of methane adsorption on microporous carbons. Carbon ,1997 ;35 (9) :1251 ~ 1258 ,

4 陈进富 ,陆绍信. 吸附法储存天然气汽车燃料技术的研究. 天然气工业 ,1999 ;19 (4) :81 ~ 84

sets of GTL devices with total production capacity of  $8.8 \times 10^6$  t/a will be put into operation before 2005.

**SUBJECT HEADINGS:** Gas-to-liquid, Diesel oil, Fisher-Tropsch process, Synthesis, Synthetic gas

**Qiao Bozhang** (senior engineer), born in 1939, held a post in the Shanghai Qiaoqiao Petro-chemical Co., Sinopec, before his retirement. He has published over 400 articles and three books early or late. Add: No. 15, Lane 180, Eshan Road, Shanghai (200127), P. R. China Tel: (021) 58700767

## RESEARCH ON THE PREDICTION METHOD OF FORMING NATURAL GAS HYDRATES AT HIGH PRESSURES

Li Yuxing, Zou Deyong and Feng Shuchu (University of Petroleum, Shandong). *NATURAL GAS IND.* v. 22, no. 4, pp. 91 ~ 94, 7/25/2002. (ISSN1000 - 0976; **In Chinese**)

**ABSTRACT:** Along with the increase in high-pressure gas wells in exploration and development, the prediction of natural gas hydrate formation conditions is of vital importance owing to the influence of Joule-Thomson effect on gas. In light of the properties as high pressure, high velocity and complicated natural gas and formation water constituents encountered in the high-pressure gas well test and production, the formation conditions and prediction method were studied by applying thermodynamical theory and in combination with partial experimental results, then a calculation model and relevant software were developed for judging and preventing the hydrates from being formed in high-pressure testing system. In the paper, on the basis of introducing hydrate formation conditions and calculation method, the results are examined by applying the experimental data. With a smaller error, this method may be used for the calculation with a pressure of higher than 100 MPa.

**SUBJECT HEADINGS:** High pressure, Natural gas, Hydrate, Forming, Condition, Prediction, Method

**Li Yuxing** (associate Professor), born in 1970, graduated in storage-transportation engineering at the University of Petroleum, North China, in 1992 and received a Ph. D from the University of Petroleum, Beijing, in 1997. Now he is engaged in teaching and research on the hydrate, natural gas transportation, gas-liquid mixed flow and gathering & transferring pipe network optimization, etc.. Add: Dongying, Shandong (257062), P. R. China Tel: (0546) 8391089

## PROGRESS IN ADSORBED NATURAL GAS TECHNOLOGY IN CHINA \*

Chen Jinfu, Qu Mei and Xu Wendong (Environmental Engineering Research and Development Center, University of Petroleum, Beijing). *NATURAL GAS IND.* v. 22, no. 4, pp. 95 ~ 97, 7/25/2002. (ISSN1000 - 0976; **In Chinese**)

**ABSTRACT:** With the further implementation of "West-East Transmission Project", coal or oil replaced by gas has been regarded as the best measures taken on to solve the problems of city environmental protection in East China and to blaze a new path to rescue us from the crisis of oil resource. Due to the low density of volume energy, Adsorbed Natural Gas (ANG), as a promising technology for natural gas storage, encourages widely use of natural gas especially in vehicles. It is well introduced how ANG has been developed in China in these days; some results from careful studies and research are presented here which include the principle and characteristics of ANG, microstructure and performance of adsorbents, ANG vehicle tests and so on. The study also shows that ANG will be applied in various ways and in many areas such as natural gas vehicles, natural gas peaking, domestic gas instead of LPG, gas storage and transportation With pipeless network, as well as environmental protection and national defence.

**SUBJECT HEADINGS:** Natural gas, Adsorbent, Adsorbance, Storage of natural gas, Adsorbent natural gas, Storage equipments

**Chen Jinfu** (associate professor with a Ph. D), born in 1964, is mainly engaged in study and teaching on adsorbent (storage) natural gas and chemical storage of hydrogen energy. Add: Shuiku Rd., Changping, Beijing (102200), P. R. China Tel: (010) 89733637 E-mail: cjf64@sina.com

## RESEARCH ON CONDENSING TYPE GAS WATER HEATER

Tan Shunmin, Luo Xiancheng and Zheng Liping (Chongqing University). *NATURAL GAS IND.* v. 22, no. 4, pp. 98 ~ 101, 7/25/2002. (ISSN1000 - 0976; **In Chinese**)

**ABSTRACT:** Through the theoretical and experimental research on condensing type gas water-heater, it is proved that its