

气体燃料与天然气储存技术的最新进展

Gas Fuels and New Advance in Technology of Natural Gas Storage

周理

(天津大学化工学院,教授、博士生导师 天津 300072)

1. 开发气体燃料的重要性

这里已无需谈论西气东输对于西部地区的经济发展和东部地区大气环境改善的重要意义,只谈如何面对快速增长的各类燃油车辆对燃料的需求问题。世界上其它先发达地区的经济发展历史表明,汽车工业的发展是拉动国民经济发展的源动力之一,也是国民收入水平达到一定消费能力后的必然结果。汽车数量的迅速增长也必然带来很多负面问题,其中最重要的问题是牵涉到国家能源供应的稳定性。目前,在石油进口量和消费总量方面我国已经分别位居世界第二、三位。随着我国汽车保有量的继续增长,今后必将对进口石油有更大的需求。如果我们能够设法减少石油进口,对于国家的意义决不仅仅是经济方面的,因为能源之于国家,无疑于粮食之于人。世界并不太平。对大量进口石油的依赖,将大大增加国家经济发展和安全方面的不确定性。既然对石油需求量的增长主要是源于快速增长的各型汽车的燃油需求,那么若能为燃油汽车提供石油产品的替代燃料,即可解决、至少是缓解对石油的需求。如果说10年前谈论替代燃料主要还仅是出于环保考虑,那么今天就更应从国家的能源战略角度考虑替代燃料问题。

2. 我国能够在自主的基础上保证气体燃料供应吗?

这是关于替代燃料合乎逻辑的第一个问题。答案是肯定的。我国的天然气资源虽不算丰富,但是开发利用较晚。更有大量的可燃气体蕴藏于煤层之中,即是煤层气。海底和冻土带发现了大量的可燃冰,即天然的甲烷水和物,亦是重要的天然气体燃料资源。但气体燃料不仅仅限于天然产物,沼气也属于清洁燃料。沼气在农村地区已经有相当程度的推广,今后在城市地区必有快速发展。随着城市人口的加速增长和城区规模的扩大,填埋法处理城市垃圾将变得越来越困难,建焚烧炉集中处理城市垃圾将势在必行。沼气是垃圾焚烧炉的主要副产物,也将为城市提供可观的能源。我国气体燃料的最大资源在于煤。如果燃煤是清洁的,并且能够用来开

汽车,我们就将没有能源供应的忧虑,因为我国有丰富的煤藏量。煤的气化产物就是气体燃料,其主要成份是氢气和相当于天然气组成的低碳气体。煤的集中气化可以有效地控制对环境的污染,而气化产物均属于“清洁燃料”范畴。

总之,如果气体燃料能源代替石油产品满足车辆的燃料需求,将使我国具有更稳健的能源供应。

3. 气体燃料能够成为燃油的替代品吗?

当然能。北京街头带有CNG标志的公共汽车就是证明。所谓CNG,就是“压缩天然气(compressed natural gas)”,是车上载有压缩天然气瓶的标志。天然气不仅可以作为公交车的燃料,只要恰当地解决在车上的储存和供应问题,同样可以作为轿车和卡车的燃料。其它以甲烷为主体的气体燃料的成份与天然气大体相同,可统称为类天然气燃料。另一重要的气体燃料是氢气。煤的气化产物就是氢气和类天然气混合物。二者一起作为车辆燃料亦无不可,例如加拿大蒙特利尔市的公交车即在天然气中掺混15%氢气以改善引擎的动力性能。但是,如果用纯氢做燃料,而燃烧方式又是通过燃料电池的电化学氧化,则可实现没有任何污染的所谓“零排放(zeroemission)”。零排放车辆(zev)尾气管流出的水可以直接利用。氢气还可以直接作为内燃机的燃料,只不过可能有少量的氮氧化物(NO_x)产生,但肯定比天然气汽车更清洁。2002年6月在加拿大蒙特利尔召开的14届世界氢能大会上,德国宝马公司展出的样车就是储存140升液氢、引擎为内燃机的汽车,充满燃料箱可以行使1000公里以上。

总之,以气体燃料(无论氢气还是类天然气)为汽车能源,无论是对于内燃机引擎还是由燃料电池提供电力的电动机引擎,现均已无技术障碍。

4. 清洁燃料汽车的技术瓶颈

就汽车技术而言,氢汽车本身的技术问题已经解决。无论采用内燃机还是通过燃料电池发电的电动机,现已不存在技术障碍。氢汽车不能推向市场的原因是没有解决氢气的储存问题。目前,全世界都在关注储氢问题,许多人都在研究储氢问题,但

是至今没有一种储氢技术可以使氢汽车具有市场竞争力,而且至今还看不到最有市场前景的储氢方式。

与氢汽车相比,天然气的储存问题相对简单,因为将天然气压缩至 20~25MPa(200~250 大气压),基本可以满足汽车的燃料需求。在此压力下储存的天然气量换算成标准体积,约为燃料箱体积的 200 倍,研究报告中通常以 200V/V 表示这个储气容量。就储存的能量密度而言,200V/V 只相当于同体积汽油的 29%。因此,如何提高车载天然气的能量密度,仍然是天然气汽车的一个关键技术问题。有人说液化天然气不是现成的解决方案吗!但评价一个技术方案,不仅要看技术上是否可行,还要看其成本。技术上无可挑剔的方案,可能因其高成本而不可能被市场采纳。将气态天然气液化作为汽车燃料,因目前成本过高而将使天然气汽车失去竞争力。尽管有十分充足的理由发展天然气汽车,但是如果燃气成本比燃油高,还是很难发展。另一方面,如果燃气比燃油便宜得多,那么燃气汽车的发展就是不可阻挡的。由此可知降低天然气汽车成本是多么重要。

人们很早就从降低储气压力入手,力图降低天然气汽车成本。对于车上放置 200 大气压的天然气瓶,人们通常首先想到不安全,但实际上安全并不是问题。天然气汽车自上一世纪 30 年代起就已经在路上行驶了。人们做过大量实验,证明天然气汽车的安全性绝不比燃油车差。高压储气真正带来的问题是燃气成本,天然气高压压缩机大大提高了加气站成本。对于同样的气体量,最终压力愈高,能耗也愈大。因此,降低储气压力即可达到加气站投资成本与操作(能耗)成本的双重降低,从而显著地降低燃气成本。

总之,清洁燃料汽车的技术瓶颈是气体燃料如何在车上储存。

5. 吸附天然气(ANG)技术及其问题

大约 20 年前,人们开始了吸附法存储天然气的研究,即在天然气储罐中填充活性炭,通过天然气在活性炭上的吸附降低储气压力。吸附发生的原因,是由于气体分子与固体吸附剂表面原子之间的作用力与气体分子之间的作用力不同。如果异相间的作用力大于均相内的作用力,则气体分子在固体吸附剂表面浓集。这样便达到在较低压力下实现较高气体密度的目的,从而降低储气压力。ANG(adsorbed natural gas, 吸附天然气)就是这样出现的。但至今为止,ANG 仅出现于文献和样车试验,从未实现工业化,并且美国已经停止资助 ANG 研究。为什么 ANG 的应用前景不被看好呢?

其一,能量密度低。由于在不太高的压力下吸附量即达饱和,所以过高的储气压力对于 ANG 没有

意义。文献中均以常温、3.5MPa(35 大气压)条件下的储气量作为 ANG 能量密度指标。可靠的数据是 150V/V 左右,即储气量折合成标准体积为储气罐体积的 150 倍。但是压力降到常压时能够释放的气体只有储气罐体积的 140 倍左右。与空罐相比,由于气体的吸附,将有较多的气体滞留在储气罐中。

其二,必须预先去除天然气中的多碳组份。碳氢化合物在活性炭上的吸附量随着分子中碳原子数目的增加而显著增大。愈易吸附的组份就愈难从吸附剂上脱附。天然气中含 2 个以上碳原子的组份不能在放气时从吸附剂上脱下来,因此在吸附剂中愈积愈多,使得吸附剂的储气能力愈来愈低^[1]。为此,在用于储气的活性炭床之前,必须设置一个预吸附床,以除去天然气中含 2 个以上碳原子的组份。预吸附床的设置增大了燃料箱部分的体积和重量,其再生操作增大了能耗成本。

其三,高表面活性炭必须压制成型才能作为储气吸附剂使用。甲烷是天然气的主要成份。因室温远远高于其临界温度(190.6K, -82.6℃),故甲烷在活性炭上的吸附遵从超临界气体的吸附规律,即只能单分子层地覆盖在活性炭的表面^[2,3]。为了提高吸附储气量,就要提高活性炭的比表面积。于是,开发出比表面积达 3000m²/g 左右的所谓超级活性炭。如此高的表面积基本是丰富微孔(孔径小于 2 纳米)的内表面积。具有丰富微孔的活性炭堆密度很低(0.3kg/L 以下)。为了提高总吸附量,就要在储气罐中填充尽可能多的活性炭,因此必须提高活性炭的堆密度。通常借助黏合剂加压(有时还需加热)成型。压片使活性炭的比表面积丧失 40%左右,并且由于需要将高压和高温保持相当长时间而使压片成为耗能、费时的低效工序,势将成为工业规模生产的瓶颈。

其四,吸附热效应使快速充气时的储气量降低 20%。吸附的结果使气体分子的能位降低,故释放吸附热。天然气的吸附热效应相当显著,快速充气时吸附剂温度升高 60~80 度。由于温度高吸附量低,故快速充气时的充气量比缓慢充气低 20%左右。同样是由于吸附热效应,快速放气时造成吸附剂温度下降,而使某些气体不能释放出来。

总之,降低储气压力一直是人们追求的目标,但现有的 ANG 技术不能取 CNG 而代之。

6. 新储气技术:在湿活性炭上储存天然气

在研究活性炭吸附的湿气对其吸附能力的影响时,笔者及其领导的高压吸附实验室发现了利用湿活性炭储存天然气的方法^[4]。通过在 0~25℃、0~12MPa 范围内系统地测量甲烷(天然气主要成份)在不同含水量活性炭上的吸附平衡,发现了转捩点压力的存在^[5]。在转捩点压力以下,任何水含量都将导致储气量的显著下降;但在转捩点压力以上,储气

量大大高于在干活性炭上的储气量(如图 1 所示)。图中曲线 a 是甲烷在干活性炭上的吸附平衡线,即在温度恒定为 2 时,每克活性炭吸附的甲烷量(克)随气体压力的变化情况。b、c、d 分别是甲烷在 3 种水含量湿活性炭上的平衡曲线,其中水量与炭量之比分别是 0.7、1.4 和 3.0。图 1 的数据表明,在气体压力达到 4.5MPa 以前,任何湿活性炭的储气能力都比干活性炭低,但在气压达到 4.5MPa 时记录到甲烷“吸附量”的跃升,而且水/炭比 1.4 的比 0.7 的达到了更高的“吸附量”。不过,甲烷在水/炭比 3.0 的湿活性炭上的储存量在任何压力下都非常低,说明了水含量的重要性。图 2 表明,转捩点压力随温度升高急剧增长,而最高的“吸附量”却有所下降;至 10 时,转捩点压力已达 8MPa 左右。因此,在湿活性炭上最佳的储气条件是 0~10、4.5~10MPa。由于转捩点压力随温度的变化模式与甲烷水合物生成压非常相似,而且数值相当接近,因此我们认为湿活性炭强化储存天然气的机理是水和物的生成。就储气机理而言,转捩点以下发生的现象是吸附,转捩点以上发生的实际上不是吸附,而是水和物的生成,因此给最高“吸附量”加了引号。

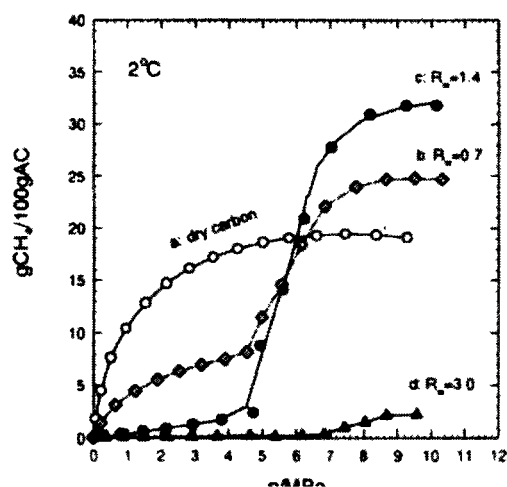


图 1 水含量对活性炭储甲烷容量的影响

如果没有活性炭,或者水量过多以致活性炭完全被水浸没,那么在同样的温度、压力条件下不会观察到水对储存天然气的强化作用,如图 1 曲线 d 所示。因此我们的实验证明了吸附剂微孔对于甲烷水合物生成的催化作用。其科学意义在于,证明了在工业规模上将气态的类天然气燃料转变为固体形式储存和运输的可能性。

这种新的储存天然气和类天然气燃料方法的工程意义在于,它克服了传统 ANG 的全部弱点,而在与 CNG 相同或更高储气量条件下,储气压力降低 1 倍以上。我们实验中所用活性炭样品的比表面积大约 $1800\text{m}^2/\text{g}$ 左右,按堆密度 $0.7\text{g}/\text{cm}^3$ 计,储气量

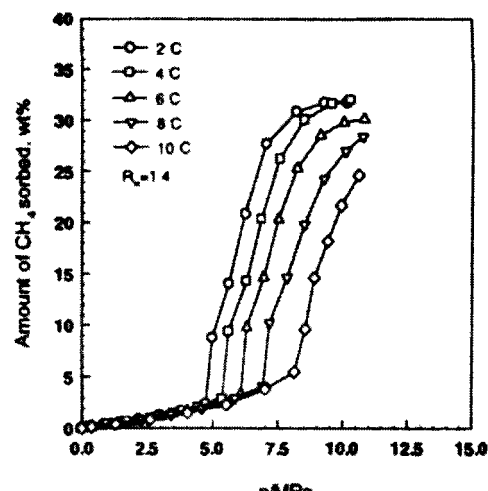


图 2 转捩点压力随温度的变化

已达 200V/V。采用比表面积更高的活性炭,并在最佳水/炭比条件下,一定可以达到更高的储气量。因此,克服了 ANG 储气量低于 CNG 的弱点,并且由于低压下甲烷在湿活性炭上的吸附量极低,故在压力降至常压时可释放更多的气体。CNG 达到 200V/V 的储气量,储气压力不能低于 20MPa,而新方法的储气压力不高于 10MPa。由于天然气中含 2 个以上碳原子的组份的水和物生成压更低,因此在充气时先于甲烷“固化”,而在放气时先于甲烷分解,因此没有必要设置“预吸附床”将含 2 个以上碳原子的组份预先去除。由于湿活性炭具有很好的可塑性,无需黏合剂、无需压片,即可达到所需要的堆密度。最后,由于大量水的存在大大提高了湿活性炭的比热,因此吸附热效应的影响大大降低。我们的实验表明,快速充气时吸附剂的温升降到向干活性炭充气时的 $1/5 \sim 1/4$,对储气量没有显著影响。

关于在湿活性炭上储存天然气的研究曾在 2002 年 10 月于美国华盛顿召开的世界第 8 届天然气汽车大会上发表,引起与会者的强烈兴趣。

参考文献

- [1] 付国旗,周理. 天然气吸附存储实验研究, 和 . 天然气化工, 25(4) 12~14; 25(5) 22~24, 2000
- [2] 周理,李明,周亚平. 超临界甲烷在高表面活性活性炭上的吸附测量及其理论分析. 中国科学, 2000, 30(1): 49~56
- [3] 周理,吕昌忠,王怡林,姚金花,王瑜. 述评超临界温度气体在多孔固体上的物理吸附. 化学进展, 1999, 11(3): 221~226
- [4] 周理,周亚平. 发明专利:水增强活性炭储存低碳烃(如天然气、煤层气)方法, 01141967.9
- [5] Li Zhou, Yan Sun, Yaping Zhou, Enhancement of the Methane Storage on Activated Carbon by Pre-adsorbed Water, AIChE J., 48(10): 2412-2416 (2002)

(责任编辑 王宏章)