

# 天然气吸附储存脱附过程的动态模拟

张超, 鲁雪生, 顾安忠

(上海交通大学 低温与制冷研究所, 上海 200030)

**摘要:** 通过热动力学计算, 认识了脱附过程当中储罐内温度剖面分布的典型特征: 储罐轴心处的温度下降幅度最大。分析了脱附过程当中储罐壁的热交换、吸附剂的导热系数以及储罐内的初始压力对储罐内的温度剖面的影响。结论是加强储罐外壁的热交换、增大吸附剂的导热系数皆能改善吸附储罐内的温度剖面。

**关键词:** 天然气; 吸附储存; 热动力学; 温度剖面

**中图分类号:** TQ517.1; O414.1

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1006-7086(2003)01-0021-04

## THE DYNAMIC SIMULATION DURING DISCHARGE OF NATURAL GAS ADSORPTION STORAGE

ZHANG Chao, LU Xue-sheng, GU An-zhong

(Refrigeration and Cryogenic Engineering Institute Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200030, China)

**Abstract:** With heat dynamics computation, the typical feature of temperature section plane during discharge in storage system is drawn: the drop extent on storage system axes is the largest. The effects of heat exchange of storage system wall, thermal conductivity of carbon adsorbent, and initial pressure in storage system on temperature profile have been analyzed. The conclusion is drawn that enhancing heat exchange of storage system wall and thermal conductivity of carbon adsorbent can improve temperature section plane of storage system.

**Key words:** natural gas; adsorption storage; heat dynamics; temperature section plane

### 符号说明

$a$  为重力加速度,  $m/s^2$ ;

$p$  为吸附剂床的气体压力, Pa;

$b$  为拟合参数, %;

$w$  为储罐壁的厚度, m;

$\epsilon$  为吸附床的孔隙度, %;

$\rho$  为吸附剂的颗粒密度,  $kg/m^3$ ;

$\rho$  为吸附剂孔隙间气体的密度,  $kg/m^3$ ;

$\rho_w$  为储罐壁的密度,  $kg/m^3$ ;

$\rho_a$  为环境空气的密度,  $kg/m^3$ ;

$q$  为气体吸附量,  $kg/kg$ ;

$f$  为单位面积上的气体质量流量,  $kg/m^2 \cdot s$ ;

$L$  为储罐的高度, m;

$M$  为气体的质量流量,  $kg/s$ ;

$R_0$  为储罐的半径, m;

$R$  为普通气体常数,  $J/mol \cdot K$ ;

$C_{ps}$  为吸附剂的比热容,  $J/kg \cdot K$ ;

$C_p$  为气体的比热容,  $J/kg \cdot K$ ;

$C_{pw}$  为储罐壁的比热容,  $J/kg \cdot K$ ;

$C_a$  为空气的比热容,  $J/kg \cdot K$ ;

$\Delta H$  为吸附热,  $J/kg$ ;

$\lambda$  为吸附床的导热系数,  $W/m \cdot K$ ;

$\lambda_a$  为环境空气的导热系数,  $W/m \cdot K$ ;

$h$  为空气的自然导热系数,  $W/K \cdot m^2$ ;

$\beta_a$  为空气的膨胀系数,  $1/K$ ;

$\mu_a$  为空气的黏度,  $kg/m \cdot s$ ;

$k_a$  为空气的导热系数,  $W/m \cdot K$ 。

## 1 引言

面对新一轮的能源危机和日益严峻的环保问题, 寻找洁净的汽车替代燃料已经成为迫在眉睫的问题, 天

收稿日期: 2002-08-15.

作者简介: 张超(1974-), 男, 湖北省汉川市人, 博士研究生, 从事天然气和氢气吸附储存方面的研究。

然气以其独特的优点引起了人们的重视。在天然气的利用中天然气的储存是较为关键的一个技术环节,目前迫切需要的就是寻找一种便利的、价格低廉的车用储存系统<sup>[1]</sup>。

目前天然气汽车的燃料储存方式主要有2种:液化天然气(LNG)储存和压缩天然气(CNG)储存。ANG(Adsorbed Natural Gas)是近年来发展的一种低压吸附储存天然气的技术。对于ANG来讲,目前还存在几个问题阻碍了其商业化应用进程:一是高比表面积吸附剂的开发;二是天然气吸脱附过程当中的热效应问题。吸脱附过程当中的热效应造成吸附储存量的损失可达25%<sup>[2]</sup>。

本文在前人的工作基础上<sup>[2~5]</sup>,针对一个天然气吸附储罐(如图1所示),对其进行了脱附过程的热动力学分析,建立了数学模型。根据计算结果,分析了储罐壁的热交换、吸附剂的导热系数以及储罐内的初始压力对储罐内温度剖面的影响。

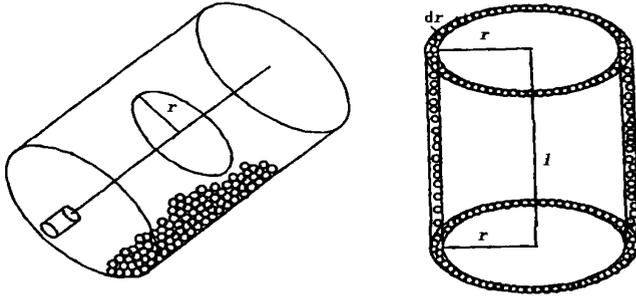


图1 吸附储罐示意图及计算微元

## 2 数学模型

物理模型是一个圆柱形的钢罐(如图1),罐里面填充球形颗粒的活性炭介质。在钢罐的一端,中心处有一个小孔,吸、脱附过程当中气体都从这里通过。吸附所用的气体介质是纯净的甲烷气体。脱附过程从吸附结束后的平衡态开始,此时储罐内各点的温度皆为298 K,

压力皆为3.5 MPa。具体的模型参数如表1所列。这里的模型是建立在Chang和Talu<sup>[3]</sup>的工作基础之上的。

表1 数学模型参数

参数	数值	参数	数值
储罐高度/cm	48.7	储罐壁厚/cm	0.575
储罐直径/cm	14.0	储罐壁密度/kg·m <sup>-3</sup>	7 930
吸附床的孔隙度	0.75	储罐壁的比热容/J·kg <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup>	502
吸附剂的颗粒密度/kg·m <sup>3</sup>	960	吸附床导热系数/W·m <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup>	0.764
甲烷的比热容/J·kg <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup>	2 450	脱附流量/mL·min <sup>-1</sup>	15
吸附剂的比热容/J·kg <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup>	703.9	等量吸附热/J·kg <sup>-1</sup>	1.1×10 <sup>6</sup>

在Chang的模型当中,忽略了吸附剂孔隙间的气体累积项,根据Lamari<sup>[6]</sup>的实验和计算结果,气体累积项往往在气体储存量中占了很大的比重,所以不容忽略。在本模型中,考虑了该项,并对物理模型作了具体的假设:①在脱附过程中,把储罐内空隙间的压缩气体看成是理想气体。因为在0.1~15.0 MPa压力范围内,气体压缩因子的变化小于8%<sup>[8]</sup>;②储罐内的吸附剂颗粒看成是直径均一的球形颗粒;③忽略吸附剂颗粒内部以及颗粒与气相主体之间的传质、传热阻力;④在轴向上,温度和气体密度是常数,只是径向的函数;⑤忽略储罐壁和床层的热阻,储罐壁和床层的换热形式为导热。

这时,其质量守恒方程为

$$(1 - \xi) \rho \frac{\partial q}{\partial t} + \varepsilon \frac{\partial p}{\partial t} = -\frac{f}{L} \quad (1)$$

式中左边第一项为吸附速率,第二项为气体富积达率;右边项是气体流动的速率项,它由下式决定

$$m = \pi R_0^2 f \quad (2)$$

式中 $m$ 为质量流量。能量守恒方程为

$$\frac{\partial}{\partial t} \left[ \rho C_p T + \frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon} \rho_s C_{ps} T - p \right] - \frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon} \rho_s \Delta H \frac{\partial q}{\partial t} = \frac{\lambda}{\xi} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial T}{\partial r} \right) - \frac{f}{\xi} T \quad (3)$$

式中左边第一项为累积气体的焓变,第二项为吸附剂的焓变,第三项为压缩气体膨胀所做的功,第四项为吸附热;右边第一项为导热项,第二项为气体从系统中带出的热量。孔隙空间压缩气体的状态方程为

$$\rho = \frac{pM}{RT} \quad (4)$$

吸附等温线方程为典型的 Langmuir 方程

$$q = \frac{q_m b p}{1 + b p} \quad (5)$$

式中

$$q_m = 55920 T^{-2.3}$$

$$b = 1.0863 \times 10^{-7} \exp\left(\frac{806}{T}\right)$$

初始条件为

$$t=0: \quad p = p_0, \quad T = T_0$$

第一类边界条件

$$r=0: \quad \frac{\partial T}{\partial r}(0, t) = 0$$

第二类边界条件

$$r=R_0: \quad -\lambda \frac{\partial T}{\partial r}(R_0, t) = w C_{pw} \frac{\partial T}{\partial r}(R_0, t) + h[T(R_0, t) - T_0]$$

储罐壁和空气的自然换热系数用下式计算

$$h = \frac{1.09(GrPr)^{0.2}}{R_0} \lambda \quad (6)$$

$\lambda$ 、 $Gr$ 、 $Pr$  分别为空气的导热系数、Grashof 数和 Prandtl 数, 其中

$$Gr = \frac{L^3 \rho_a \beta_a |T_a - T_w|}{\mu_a}; \quad Pr = \frac{C_a \mu_a}{k_a}$$

### 3 结果分析

计算过程是从吸附后的平衡态开始的, 初始时储罐中的气体一部分以吸附的形式存在, 一部分以气体压缩的形式存在。脱附是一个吸热过程, 在没有外热源补充的前提下, 脱附需要的热量来自于吸附剂本身, 在这种情况下, 储罐内的温度是不断下降的。最理想的脱附过程是等温脱附, 在理论上, 等温脱附能实现最大的脱附量, 但只有脱附速度非常慢才能实现等温脱附, 这么慢的脱附速度是没有应用价值的。汽车发动机的供气速率要求为  $1 \sim 15 \text{ mL/min}$ <sup>[7]</sup>, 快的脱附速度造成储罐内的温度降低, 低的温度会导致储罐内气体残余量的增大。

#### 3.1 环境温度对温度剖面的影响

图 2 是考虑了储罐壁绝热和环境温度为 298 K 时在脱附后 10 min 和 20 min 的温度剖面。由图 2 可以看出, 储罐中心的温度下降速度最快, 20 min 后, 绝热情况下储罐中心的温度下降了 32 K, 这与文献[7]中提到的实验结果相符。在没有特殊强化换热的情况下, 储罐外壁自然对流换热的效果不明显, 此时储罐中心的温度和储罐壁的温度同样下降, 只是下降的幅度小于绝热情况。图 2 中还显示了环境温度为 340 K 时在脱附后 4 min、20 min 的温度剖面。由图 2 还

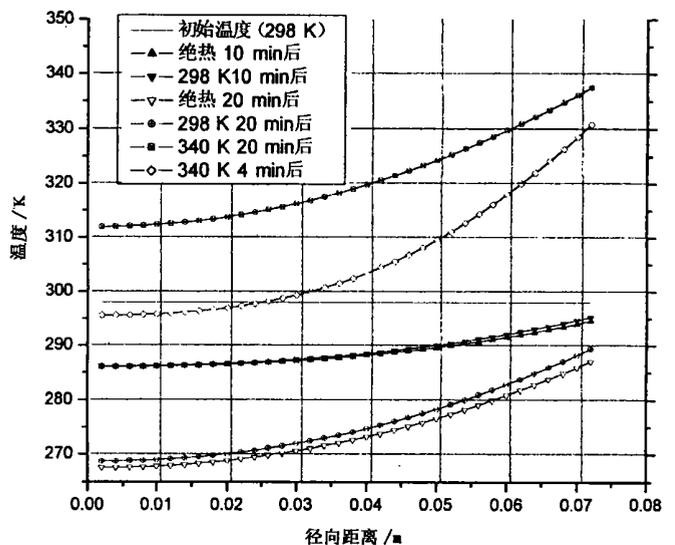


图 2 不同边界条件下储罐的温度剖面图

图 2 中还显示了环境温度为 340 K 时在脱附后 4 min、20 min 的温度剖面。由图 2 还

可看出,环境温度为 340 K 时储罐内的温度剖面变得比较特殊。在脱附的初始阶段,储罐中心的温度是下降的,而接近储罐壁处的温度却是上升的,到某一时刻,温度剖面开始整体上升,储罐内的温度在大部分时间内都高于 298 K,这个温度高于等温吸附的温度,有利于气体的脱附。由此可见,强化储罐外壁的换热是有利于气体脱附的,并且 340 K 左右的温度是很容易实现的。

### 3.2 吸附剂的导热系数对温度剖面的影响

图 3 中是吸附剂的导热系数分别为 0.2、1.0 和 2.0 时在脱附后 10 min 和 20 min 后的温度剖面。由图 3

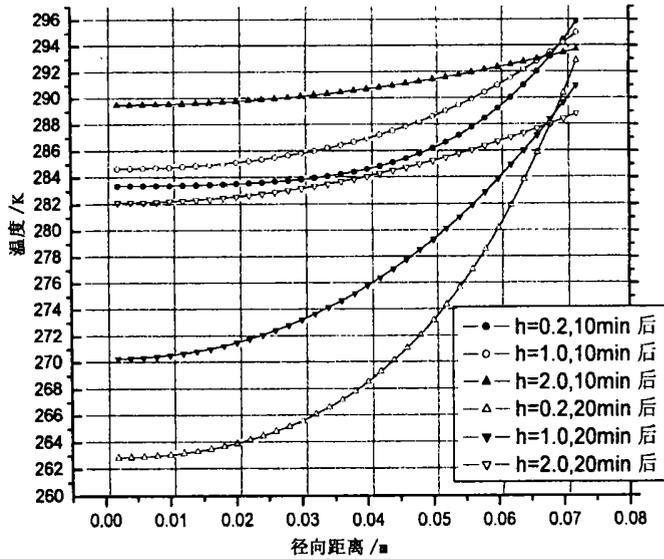


图 3 吸附剂导热系数对储罐温度的影响

和 10.0 MPa 时在脱附 20 min 后的温度剖面。由图 4 可以看出,储罐内的初始压力越大,温度剖面下降的速度越慢。这种现象可能是因为脱附刚开始时,起到供气作用的主要是被压缩的气体,在高压下,脱附的气体并不是很多,脱附所需的热量也不是很多,所以温度下降速度和幅度都较小。随着储罐内压力的下降,脱附气体占的比重越来越大,吸附所需的热量越来越多,温度下降的幅度也逐渐增大。可以看出,适当的增大储罐的储存压力,可以有效的减缓储罐内的温度下降速度,但这种方法对整个系统来说是否合理,还需要经过进一步的论证。

## 4 结论

绝热脱附最能反映吸附储罐内温度分布的典型特征,储罐中心的温度下降幅度最大,所以储罐中心的脱附最不彻底。根据这样的温度剖面分布特点,可以提出各种热交换强化措施,改善储罐内的温度分布状况。例如在储罐中心加一根热交换管<sup>[9]</sup>,在脱附的过程当中通以热水或者热空气,这样可以改善脱附过程当中储罐中心温度下降幅度大的缺点,并且这样的措施在汽车上也是可行的。改善储罐外壁的热交换或许也是

可以看出,导热系数越小,温度剖面下降的速度越快,特别是在储罐的中心部分,受到的影响最大。而当吸附剂的导热系数增大时,温度剖面变得比较平缓,下降幅度也小。例如,当导热系数为 0.2 时,脱附 20 min 后储罐中心的温度降到 263 K,而当导热系数为 2.0 时,脱附 20 min 后储罐中心的温度降到 282 K。所以改善吸附剂的导热系数是一种改善脱附条件的方法。有人有在吸附剂中混入金属物的想法,以达到增大吸附剂导热系数的目的。但是把导热系数增加 10 倍却也不是一件容易的事情。因此增加吸附剂的导热系数能改善脱附过程的温度剖面,却不能从根本上解决脱附过程当中吸附热问题,这一点与傅国旗<sup>[8]</sup>的结论相似。

### 3.3 初始压力对温度剖面的影响

图 4 是储罐内初始压力分别为 3.5、5.0

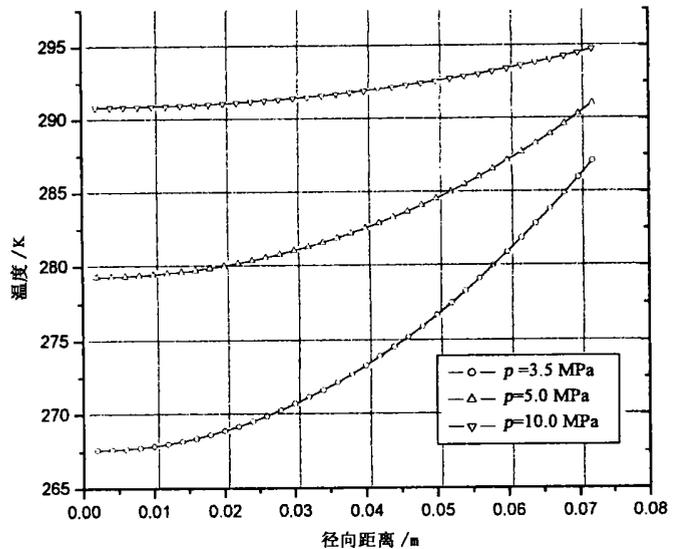


图 4 储罐内初始压力对温度剖面的影响

适的范围内,以减小高频下黏性损失。

#### 参考文献:

- [ 1 ] LYN BOWNAN, JARIATH MCENTEE. Microminature stirling cycle cryocoolers and engines [P]. U.S. Patent 5 749 226, 1998-05-12.
- [ 2 ] CHIALUN TSAI, CEHN REH-LIN, CHEN CHUNG-LUNG, *et al.* Micromachined stack component for miniature thermoacoustic refrigerator [C]. IEEE 2002 (Hongkong). 149~151.
- [ 3 ] JAY A, ADEFF, THOMAS J, *et al.* Measurements with reticulated vitreous carbon stacks in thermoacoustic prime movers and refrigerators [J]. J Acoust Soc Am, 1998, 104( 1 ): 32~38.
- [ 4 ] KEOLIAN, ROBERT M, SWIFT, G W. Pin stack array for thermoacoustic energy conversion [P]. U.S. Patent 5 456 082, 1995-10-10.

(上接第 42 页)

围内,可以通过黏滞流-分子流理论进行理论计算求得漏率值。对于不同漏孔和不同示漏气体,  $K_v$ 、 $K_m$  和  $b$  的值不同,但可以通过实验方法确定特定漏孔对特定气体的  $K_v$ 、 $K_m$  和  $b$  的值,再用公式(4)计算不同压力下的漏率值。

#### 参考文献:

- [ 1 ] 张涤新,李得天,张建军,等.正压漏孔校准装置[J].真空科学与技术,2001,21(1):55~59.
- [ 2 ] 郭鸿震.真空系统设计与计算[M].北京:冶金工业出版社,1986.19~48.

(上接第 24 页)

一种可行的办法,由图 2 可以看出,提高储罐外壁的热交换,储罐内的温度可以整体得到提高。不论是采取在储罐中心增加换热管还是加强储罐外壁的热交换,提高吸附剂的导热系数是必要的,高的吸附剂导热系数可以使储罐内的各点更好地受益于来自换热管或储罐外壁的热交换。增大储罐内的初始压力虽然能减缓储罐内温度下降的速度,但是否合理,还需要进一步的论证。

#### 参考文献:

- [ 1 ] MacDonald, J A F, QUINN D F. Carbon adsorbents for natural gas storage [J]. Fuel, 1998, 77( 1-2 ): 61~64.
- [ 2 ] BARBOSA MOTA J P, RODRIGUES A E. Dynamics of natural gas adsorption storage systems employing activated carbon [J]. Carbon, 1997, 35( 9 ): 1 259~1 270.
- [ 3 ] CHANG K J. Orhan Talu Behavior and performance of adsorptive natural gas storage cylinders during discharge [J]. Applied Thermal Engineering, 1996, 16( 5 ): 359~374.
- [ 4 ] MOTA J P B, RODRIGUES A E, TONDEUR D. A simulation model of a high-capacity methane adsorptive storage system [J]. Adsorption, 1995, 1( 1 ): 17~27.
- [ 5 ] MOTA J P B, RODRIGUES A E, SAATDJIAN E, *et al.* Charge dynamics of a methane adsorption storage system: intraparticle diffusion effects. Adsorption [J]. 1997, 3( 3 ): 117~125.
- [ 6 ] Malek LAMARI, ASDIN AOUI, PIERRE MALBRUNOT. Thermal effects in dynamic storage of hydrogen by adsorption [J]. AIChE Journal, 2000, 46( 3 ).
- [ 7 ] 陈进富,陆绍信.吸附法储存天然气汽车燃料技术研究[J].天然气工业,1999,19(4):81~84.
- [ 8 ] 傅国旗,周理.吸附天然气储罐放气过程的数学模拟[J].计算机与应用化学,2001,18(1).
- [ 9 ] 杨晓东.超临界温度甲烷吸附储存研究[D].上海:上海交通大学,2001.