

Adsorptionsspeicher für die Kraftstoffe von Morgen

Georg Klepp

Abstract

Gases like hydrogen, methane and its mixtures are fuels of increasing importance. They are produced from biomass or are used as chemical storage for renewable energy. An interesting alternative to high-pressure and low temperature storage is adsorption storage. Adsorbed gas tanks are of particular interest for mobile applications where the volume and mass at disposal is limited.

The storage performance of carbon based adsorbents for methane, hydrogen, a methane-hydrogen mixture and a methane-carbon dioxide mixture is analysed based on a numerical lumped parameter model. Some considerations with regard to the shape of the tank and advantageous working conditions are presented.

1. Kraftstoffe

Im Rahmen der Energiewende sollen fossile Kraftstoffe ersetzt werden: Erwünscht sind CO₂-neutrale Kraftstoffe aus erneuerbaren Quellen. Beispiele dafür sind heute schon Methan aus aufbereitetem und gereinigtem Biogas oder grüner Wasserstoff, der mit Hilfe von grüner Energie aus erneuerbaren Rohstoffen hergestellt wird.

Gasförmige Kraftstoffe wie Methan und Wasserstoff sind schon lange bekannt, z.B. als CNG für den Antrieb von Kraftfahrzeugen oder Wasserstoff für Raketenantriebe. Als Kraftstoffe sind diese aber (noch) nicht allgemein weit verbreitet. Die Herausforderung liegt, vor allem für mobile Anwendungen, in der geringen volumetrischen Energiedichte von gasförmigen Kraftstoffen, im Gegensatz zu deren hohen massebezogenen Energiedichte.

Wasserstoff wird aktuell energieaufwändig, in der Regel durch Reformierung aus Erdgas, gewonnen. Der übliche Weg, um grünen Wasserstoff zu erzeugen, ist durch Elektrolyse mit Strom aus Wind und Sonne. Dadurch besteht die Möglichkeit, erneuerbare elektrische Energie in chemischer Form zu speichern. Weitere mögliche Verfahren, wie die biologische Umwandlung von Kohlenwasserstoffen oder thermochemische Verfahren auf Basis von Wasser oder Biomasse, werden aktuell erforscht und entwickelt. Wasserstoff als Energieträger wird aktuell, v.a. in der Politik, als Königsweg der Energiewende angesehen. Als ein erster Schritt in die Wasserstoffwirtschaft wird auch überlegt, den Wasserstoffanteil im Erdgasnetz auf bis zu 20 Vol.% zu erhöhen.

Die Reinigung und Aufbereitung von Biogas auf die geforderte Reinheit des Erdgasnetzes ist sehr aufwändig, so dass Biogas meist nur so weit gereinigt wird, um ein BHKW speisen zu können, als Methan-Kohlendioxid Gemisch.

Außer den klassischen gasförmigen Kraftstoffen, wie Methan und Wasserstoff, sind im Fall grüner Kraftstoffe auch Gasgemische Methan-Wasserstoff, Methan-Kohlendioxid möglich.

2. Speicherung gasförmiger Kraftstoffe

Zur Speicherung wird bei gasförmigen Kraftstoffen die Dichte erhöht, um in einem gegebenen Volumen die maximale Energiemenge unterzubringen.

Eine Möglichkeit ist, durch eine Erhöhung des Druckes die Dichte zu erhöhen. Im Fahrzeugbereich sind bei Methan 200 bar üblich, bei Wasserstoff liegen die Druckniveaus bei 350 bar und 700 bar.

Bei sehr tiefen Temperaturen können die Gase verflüssigt werden, bei Methan als LNG sind das -164°C , sowie bei Wasserstoff -254°C .

Weitere Alternativen, die aktuell noch erforscht werden, sind die Speicherung in chemisch gebundener Form und die Speicherung durch Adsorption. Letztere wurde für spezielle Anwendungen (Erdgas-Fahrzeugtanks von Ingevity [1] als vierer Flaschenbatterie, Wasserstofftanks als Stromspeicher von Lavo [2]) schon bis zur Marktreife entwickelt.

3. Adsorptionsspeicherung

Bei der Adsorption lagern sich die Moleküle eines Gases (Adsorbtiv) an die Oberfläche eines Festkörpers (Adsorbens) an. Hier wird von einer monomolekularen Schicht (Adsorbat) auf der Oberfläche ausgegangen. Ideal hierfür geeignet sind Festkörper mit einer großen inneren Oberfläche und einer hohen Porosität. Bei der Adsorption wird Adsorptionswärme frei, bei der Umkehrung des Prozesses (Desorption) muss Wärme zugeführt werden.

Auf diese Weise ist in einem bestimmten Volumen durch Adsorption im porösen Medium und Verdichtung der Gasphase insgesamt mehr Masse vorhanden als durch eine reine Verdichtung des Gases. Die selektive Adsorption von Gasgemischen wird in zahlreichen technischen Anwendungen zur Reinigung von Gasen verwendet.

Geeignete Adsorbentien zur Speicherung von Gasen sind (Nano-)Kohlenstoffe, Metallorganische Gitter (MOF) und Metallhydride. Hierbei wird versucht, durch eine entsprechende Gestaltung dieser Werkstoffe, die Speicherkapazität zu erhöhen, durch eine Erhöhung der Porosität, der inneren Oberfläche und der Bindungsenergie.

Für manche der Adsorbentien wird die hohe Speicherkapazität erst bei hohen Drücken und tiefen Temperaturen erreicht. Das Material sollte außerdem als Block in monolithischer Form herstellbar sein, da granular bzw. in Pulverform nur die dichteste (geschütete) Kugelpackung (ca. 64 Vol.%) erreichbar ist. Die Möglichkeit einer wirtschaftlichen Herstellung in großtechnischem Maßstab ist ebenfalls wichtig.

Für die technische Ausführung ist jedoch nicht allein die Speicherkapazität des Adsorbens maßgeblich, sondern das gesamte Tanksystem aus Adsorbens, Behälter und ggf. Peripherie, bestimmt durch Speichervolumen, Werkstoffauswahl sowie Druck- und Temperaturniveau.

Im Folgenden werden die Vorgänge beim Beladen und Entladen von Adsorptionstanks mit Gasen und Gasgemischen betrachtet, sowie einige grundsätzliche Überlegungen zur Gestaltung von Adsorptionstanks vorgestellt. Dazu wurde ein mathematisches Modell [8] entwickelt. Die Untersuchungen sind für einen 33 Liter (Inhalt) Fahrzeugtank, mit dem Durchmesser 0,23 m und der Höhe 1,2 m durchgeführt (Maße angelehnt an einen der vier Ingevity Adsorptionstanks). Als Adsorbens werden die Daten von „Norit RGM“ verwendet, die der Literatur entnommen wurden. Dabei handelt es sich um eine

handelsübliche Aktivkohle, für die die Ergebnisse zahlreicher Messungen in der Literatur verfügbar sind. Die Speicherkapazität spezieller Adsorbentien zur Gasspeicherung ist aktuell ungefähr doppelt so groß, [3,4].

4. Mathematisches Modell eines Adsorptionstanks

Im Tank wird eine homogene Verteilung der Zustandsgrößen und Konzentrationen angenommen. Differentialgleichungen der Massen und Energiebilanz sind mit einem Euler-vorwärts Verfahren diskretisiert und werden mit angepasster Schrittweite explizit berechnet. Die Adsorptionsisotherme wird dabei mit dem Ansatz von Dubinin-Astakhov beschrieben. Die Werte für die Gasgemische werden volumetrisch gemittelt. Das Modell und dessen Validierung mit Versuchswerten [5-7] ist ausführlich in [8] beschrieben.

5. Grundlagen der Adsorptionsspeicherung – Adsorptionstanks für Methan

Die Beladung des Tanks mit Methan ist in Bild 1 dargestellt. Dazu wird bei einem Druck von 0,1 MPa ausgehend ein konstanter Massenstrom von 0,31 g/s zugeführt, wobei der Druck im Tank steigt.

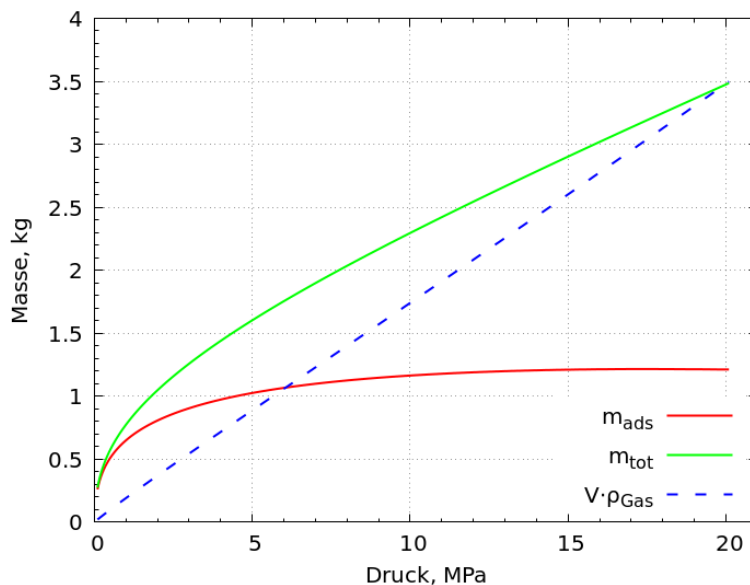


Bild 1: Beladung eines 33 Liter Adsorptionstanks mit Methan. Masse Methan in Abhängigkeit vom Druck im Tank. Gesamtmenge an Methan sowie Menge an adsorbierten Methan. Zum Vergleich ist die dem Druck entsprechende Masse an verdichtetem Methangas in einem Volumen von 33 Liter angegeben. Die Differenz zur Gesamtmenge an Methan im Adsorptionstank wird als Exzessaufnahme bezeichnet und hat hier ein Maximum im Bereich von 4 MPa.

Dabei wird zunächst das Methan im Tank hauptsächlich durch die Adsorption im Adsorbens und nur zum geringeren Teil als verdichtetes Gas gespeichert. Dies ist der

Bereich, der für technische Anwendungen der Adsorptionsspeicher besonders interessant ist. Bei Drücken bis 3 MPa steigt der adsorbierte Anteil stark an, bei höheren Drücken ist die Zunahme der adsorbierten Methanmenge gering, es wird vor allem das gasförmige Methan verdichtet. Mit weiter zunehmenden Druck, erreicht man den Punkt (hier bei ca. 20 MPa) bei dem durch Verdichtung und Adsorption die gleiche Methanmenge gespeichert wird, wie durch Verdichtung allein: die Dichte der adsorbierten Methanphase hat die gleiche Dichte wie die verdichtete Methangasphase. Ab hier ist der Einsatz von Adsorptionsspeichern sinnlos.

Der Einfluss der Beladungsgeschwindigkeit ist in Bild 2 dargestellt. Je schneller der Tank beladen wird, desto größer ist die freigesetzte Adsorptionswärme, die über die Tankoberfläche an die Umgebung abgegeben wird. Im vorliegenden Fall ist freie Konvektion an der Tankoberfläche angenommen worden. Bei schneller Beladung, wie sie an einer Tankstelle erwünscht ist, kommt es zu einer starken Erhitzung der Tanks auf ca. 80°C. Bei einer langsamen Beladung, z.B. eines parkenden Fahrzeugs über Nacht, ist die Wärmeentwicklung vernachlässigbar. Die langsame Beladung ist auch entscheidend, um die volle Speicherkapazität des Adsorptionstanks auszunutzen.

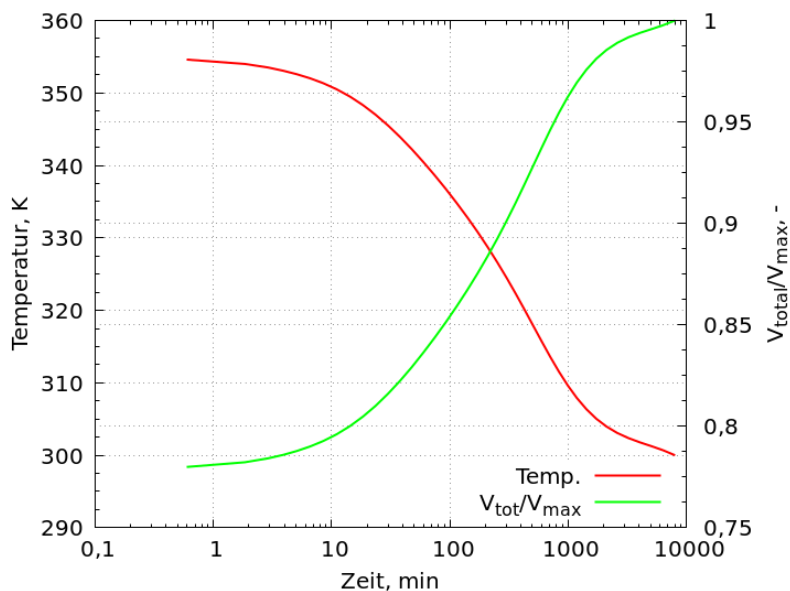


Bild 2: Beladung eines 33 Liter Adsorptionstanks mit Methan. Temperatur und gespeichertes Volumen am Ende der Beladung, für unterschiedliche Ladezeiten. Für kurze Ladezeiten erhitzt der Tank und die volle Ladekapazität kann nicht ausgenutzt werden. Erst wenn die Ladezeiten so lang sind, daß die entstehende Adsorptionswärme an die Umgebung abgegeben werden kann, wird die Speicherkapazität des Adsorbens voll ausgenutzt.

Bei der Entladung, kommt es, wenn die abgeführte Menge zu stark erhöht wird, zu einem starken Absinken der Temperatur im Tank. Dadurch kann der Massenstrom, der einem Tank entnommen wird beschränkt sein. Dies kann für einige Anwendungen zu ungewollten Einschränkungen führen.

6. Adsorptionsspeicherung von Wasserstoff

Die Menge an gespeichertem Wasserstoff im gleichen Adsorptionstank ist in Bild 4 dargestellt. Dazu wird bei einem Druck von 0,1 MPa ausgehend ein konstanter Massenstrom von 0,31 g/s zugeführt.

Bei Drücken bis 100 MPa steigt der adsorbierte Anteil stark an, bei höheren Drücken ist die Zunahme der adsorbierten Wasserstoffmenge gering, es wird vor allem das gasförmige Wasserstoff verdichtet. Mit weiter zunehmenden Druck, ergibt sich ab 160 MPa kein Vorteil durch die Adsorptionsspeicherung von Wasserstoff.

Da Wasserstoff eine geringere Bindungsenergie als Methan hat, wird auch deutlich mehr Druck benötigt um die gleiche Masse, bzw. um die gleiche Energiemenge zu speichern, vgl. Bild 1 und 3.

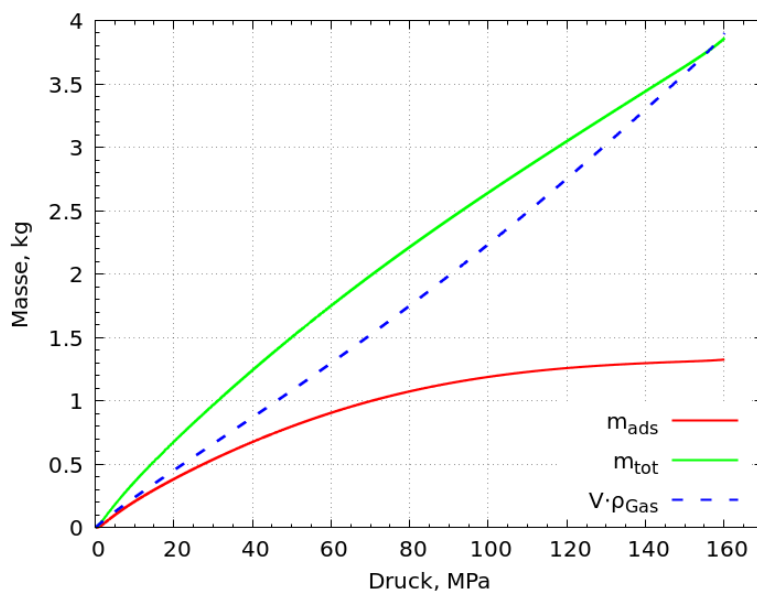


Bild 3: Beladung eines 33 Liter Adsorptionstanks mit Wasserstoff. Masse Wasserstoff in Abhängigkeit vom Druck im Tank. Gesamtmenge an Wasserstoff sowie Menge an adsorbierten Wasserstoff. Zum Vergleich ist die dem Druck entsprechende Masse an verdichtetem Wasserstoffgas in einem Volumen von 33 Liter angegeben. Die Differenz zur Gesamtmenge an Wasserstoff im Adsorptionstank wird als Exzessaufnahme bezeichnet, das Maximum wird hier bei ca. 70 MPa erreicht.

7. Entladung von Gasgemischen

Als Beispiel für gereinigtes aufbereitetes Biogas wird eine Mischung aus 80 mol% Methan und 20 mol% Kohlendioxid untersucht. Die Schwankungen der Methankonzentration über den gesamten Zeitraum der Entladung sind in Bild 4 dargestellt. Die Methankonzentrationen sinken hierbei von 86 mol% auf 78 mol%.

Als Beispiel für angereichertes Erdgas wird eine Mischung aus 80 mol% Methan und 20 mol% Wasserstoff untersucht. Die Schwankungen der Methankonzentration über den gesamten Zeitraum der Entladung sind in Bild 4 dargestellt. Die Zusammensetzung des abgezogenen Gases ändert sich stark über den Entladezeitraum: Zunächst

ist der Wasserstoffanteil hoch und sinkt anschließend stark ab. Die Methankonzentration steigen dabei von 32 mol% auf 97 mol%. Damit verbunden sind auch entsprechende Schwankungen des Energieinhalts, sowie den Stoffeigenschaften des Gasgemischs.

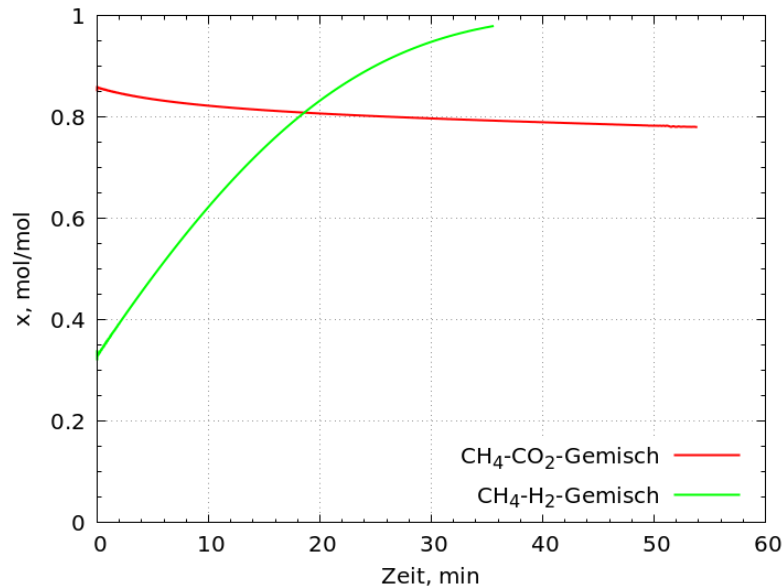


Bild 4: Entladen eines 33 Liter Adsorptionstanks mit Gasgemischen: 80 mol% Methan und 20 mol% Kohlendioxid bei 3,6 MPa, Anteil des Methans in der Gasphase über die Zeit. 80 mol% Methan und 20 mol% Wasserstoff bei 3,6 MPa, Anteil des Methans in der Gasphase über die Zeit.

Die Speicherung von angereichertem Erdgas in Adsorptionstanks ist eine Herausforderung. Für Biogas ergeben sich sinnvolle Einsatzmöglichkeiten. Durch eine entsprechende Selektivität der verwendeten Adsorbentien ließe sich der Methananteil im abgeführten Gas erhöhen. Die verbleibenden Reststoffe im Adsorbens müssten dann durch Regeneration entfernt werden.

8. Gestaltung des Tanks

Am Beispiel eines Tanks mit 33 Litern Inhalt sollen unterschiedliche Varianten zur Gestaltung des Tanks dargestellt werden. Dabei werden Druckgastanks und Adsorptionstanks (Tank mit Adsorbent Aktivkohle) miteinander verglichen.

Zunächst einige grundsätzliche Überlegungen zur geometrischen Gestaltung. Hier wird vom gleichen Volumen ausgegangen und unterschiedlichen Behälterformen verglichen: Kugel sowie Zylinder mit halbkugelförmigen Böden und variablem Längendurchmesser Verhältnis L/D (L/D = 1 entspricht dabei der Kugel).

Den geringsten Materialeinsatz zur Gewährleistung der Festigkeit ergibt sich für kugelförmige Tanks. Je geringer der Durchmesser der zylinderförmigen Tanks (mit halbkugelförmigen Böden), desto geringer wird die benötigte Wanddicke (aus Festigkeitsgründen) und desto größer wird die Länge (gleiches Volumen). Die Masse eines Tanks gleichen Inhalts aber unterschiedlicher Länge ist in Bild 5 dargestellt. Dabei ist aus der Belastung durch den Überdruck und der maximalen Spannung des Behälterwerkstoffs, die benötigte Wanddicke und daraus das benötigte Werkstoffvolumen für den Behälter

abgeleitet worden. Der Materialbedarf für einen langgestreckten Zylinder ist ungefähr um ein Viertel größer als für eine Kugel. Mit zunehmender Länge reduziert sich durch den geringeren Durchmesser auch die benötigte Wanddicke. Bei niedrigen Nenndrücken und Werkstoffen höherer Festigkeit, verschiebt sich diese Kurve wegen der geringeren Wanddicken zu geringerem Materialbedarf für den Behälter hin.

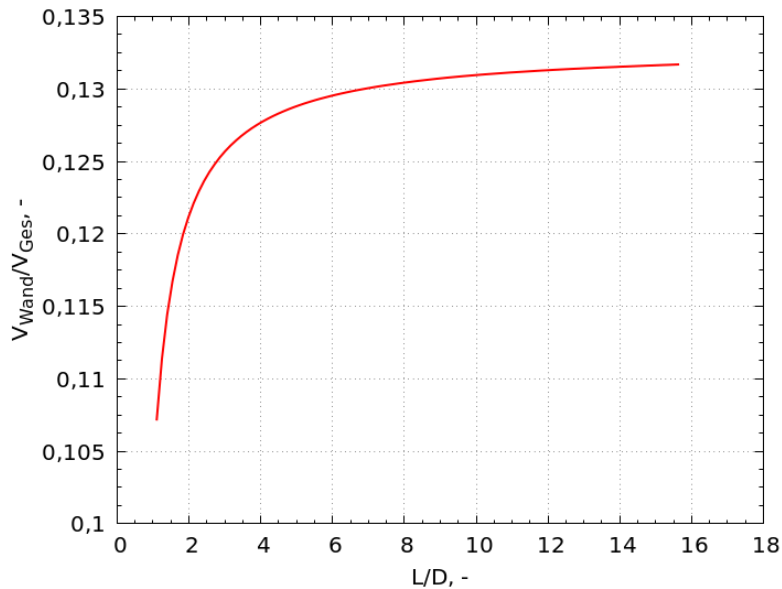


Bild 5: Anteil der Behälterwand an dem Gesamtvolumen eines Druckbehälters (30 bar) für unterschiedliche Formen (Verhältnis von Behälterlänge L zu Behälterdurchmesser D). Zylinderförmige Behälter mit halbkugelförmigen Böden und gleichem Inhalt (Volumen).

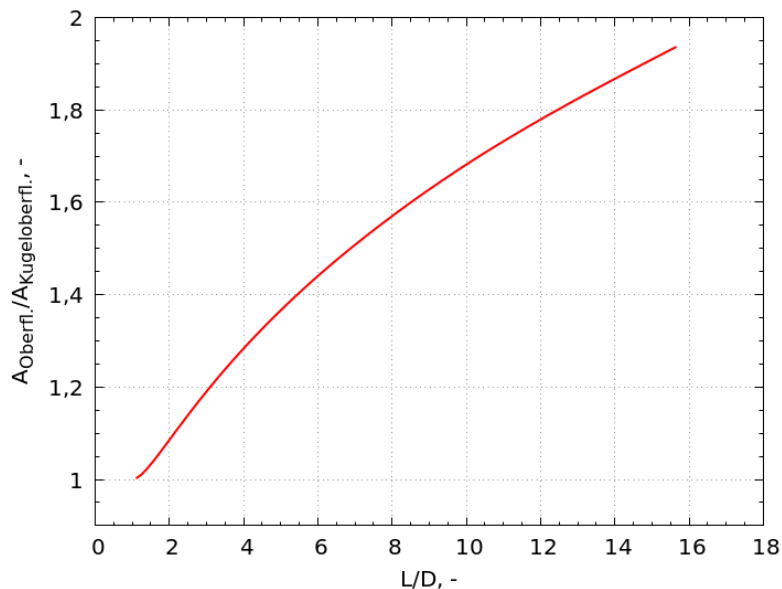


Bild 6: Oberfläche eines Behälters (bezogen auf die Kugeloberfläche) für unterschiedliche Formen (Verhältnis von Behälterlänge L zu Behälterdurchmesser D). Zylinderförmige Behälter mit halbkugelförmigen Böden und gleichem Inhalt (Volumen).

Über die Oberfläche der Tanks findet der Wärmeaustausch mit der Umgebung statt. Um die Adsorptionswärme abzuführen ist somit eine große Oberfläche günstig. Diese ist proportional zur abgebenen oder aufgenommenen Wärmemenge an die Umgebung. Die Oberfläche von zylinderförmigen Tanks mit halbkugelförmigem Boden (mit gleichem Volumen) für unterschiedliche Längen ist in Bild 6 dargestellt. Mit zunehmender Länge vergrößert sich die Fläche (ungefähr proportional). Eine deutliche Erhöhung der transportierten Wärmemenge kann nur durch erzwungene Konvektion (aktive Kühlung) erreicht werden.

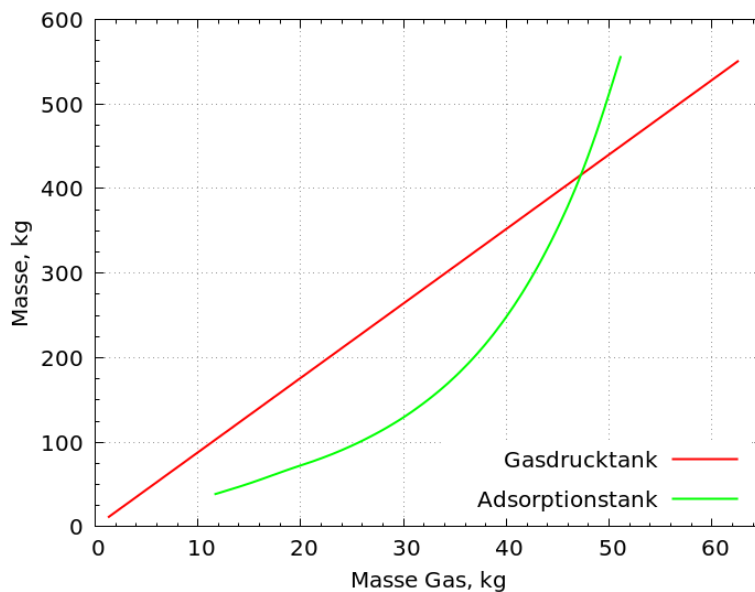


Bild 7: Gesamtmasse Adsorptionstank und Gesamtmasse Drucktank in Abhängigkeit von der gespeicherten Masse an Methan. Im Bereich sehr geringer Drücke wird durch die geringe Masse an gespeichertem Gas, die Masse des Adsorbens maßgeblich. Im Bereich sehr hoher Drücke gibt es keinen Vorteil mehr durch Adsorptionsspeicher. Speichervolumen 33 Liter. Behälter aus Stahl. Adsorbens MU nano-carbon . (Durch die Verwendung von handelsüblichen Aktivkohlen zur Speicherung verschiebt sich die Kurve nach links, es ergibt sich kein Gewichtsvorteil.)

Der Vergleich von Drucktanks und Adsorptionstanks zur Speicherung von Methan mit 33 Liter Speichervolumen ergibt sich aus Bild 7. Hier sind in Abhängigkeit der gespeicherten Masse an Methan, die Gesamtmasse eines beladenen Drucktanks und die Gesamtmasse eines beladenen Adsorptionstanks aus Stahl aufgezeigt (Adsorbens Nano-Kohlenstoff): Für den Fall von Hochleistungsadsorbentien liegt im technisch interessanten Bereich das Gewicht des Adsorptionstanks um ein Vielfaches unter dem Gewicht des Drucktanks, vgl. [3]. Das Volumen der beiden Tanks ist zunächst ähnlich und ergibt sich aus den unterschiedlichen Wanddicken durch die Druckbelastung.

Bei sehr hohen Drücken allerdings ist der Drucktank wieder von Vorteil, da im Adsorptionstank, das durch das Adsorbens eingenommene Volumen nicht für die Verdichtung genutzt werden kann.

Für andere Adsorbentien, Behälterwerkstoffe, Speichervolumen und Gase verschieben sich diese Kurven deutlich, die qualitativen Zusammenhänge bleiben aber erhalten.

9. Ausblick

Die hier vorgestellten Arbeiten werden fortgesetzt und weitere Varianten der Adsorptionsspeicherung werden berechnet und miteinander verglichen. Zur Verbesserung der Modellierung werden weitere Untersuchungen bezüglich der Adsorption (Ansatz für Gasgemische und Adsorptionsisotherme) durchgeführt. Durch Messungen an Proben sowie Messungen an Tanks können die Modelle weiter validiert werden.

10. Zusammenfassung

Die Speicherung von gasförmigen Kraftstoffen in Adsorptionstanks ist eine interessante Alternative zu den herkömmlichen Verfahren mit sehr hohen Drücken oder sehr tiefen Temperaturen. Die optimalen Betriebsparameter werden nicht nur durch die Speicherfähigkeit des Adsorbens sondern auch durch dessen Packungsdichte, dem Druck- und Temperaturniveau sowie Werkstoff und Form des Drucktanks bestimmt. Die Speicherung von Gasgemischen führt einerseits zu Herausforderungen bezüglich einer gleichmäßigen Zusammensetzung bei der Entladung, es bieten sich aber auch Möglichkeiten im Hinblick auf eine Reinigung von Reststoffen. Durch die Verwendung mathematischer Modelle, lässt sich das Verhalten von Adsorptionsspeicher vorhersagen.

Literatur

- [1] ingevity <https://www.ingevity.com/markets/adsorbed-natural-gas/> (Abgerufen 28.04.2021)
- [2] lavo : <https://lavo.com.au/lavo-hydrogen-battery/> (Abgerufen 28.04.2021)
- [3] Pfeifer P. et al: Advanced Natural Gas Fuel Tank Project, CEC-500-2016-038, University of Missouri 2016
- [4] Mohan M., Sharma V.K., Kumar E.A., Gayathri V.: Hydrogen storage in carbon materials – A review. Energy Storage, vol.1.2, Wiley 2019
- [5] Goetz V., Pupier O., Guillot A.: Carbon dioxide - methane mixture adsorption in activated carbon, Adsorption, Vol.12, pp. 52-63, 2006
- [6] Sdanghi G., Schaefer S., Maranzana G., Celzard A., Fierro V.: Application of the modified Dubinin-Astakhov equation for a better understanding of high-pressure hydrogen adsorption on activated carbons. International Journal of Hydrogen Energy, Elsevier, 2019
- [7] Rogers K.A.: Adsorption on activated carbon of hydrogen methane and carbon dioxide – gases and their mixtures at 212 K to 301 K and up to thirty-five atmospheres. Thesis. Georgia Institute of Technology, 1973
- [8] Klepp, G.: Adsorbed Renewable Energy Gas Storage, Proceedings 14th International Renewable Energy Storage Conference 2020 (IRES2020)

Autoren:

Bitte geben Sie auf einem separaten Blatt alle Autoren und Koautoren an (akad. Grad, ausgeschriebener Vorname, Wirkungsstätte, Ort).

Kurzvita Referentin/Referent:

Name, Vorname der Referentin / des Referenten	Klepp, Georg	
Firma/Einrichtung/Wirkungsstätte	Institut für Energieforschung Technische Hochschule Ostwestfalen-Lippe	
Ort	Lemgo	
Beruflicher Werdegang	2000 - 2004	Bayer –Technology Services, Leverkusen Spezialist Strömungssimulation
	2004 - 2007	GEA – Lufttechnik, Herne Projektmanager F&E
	2007 - 2011	Siemens/mdexx, Bremen Entwicklungsleiter Ventilatoren
Derzeitige Position /Verantwortungsbereich	Seit 2011	Professor für Strömungsmaschinen, Fluiddynamik und Energie
Zusatzinformation	2000 Promotion an der Otto-von-Guericke Universität Magdeburg	