

**0ESTUDIO CONCEPTUAL DEL ALMACENAMIENTO DE GAS NATURAL
MEDIANTE LA TECNOLOGÍA DE ADSORCIÓN EN SOLIDOS POROSOS
(ANG).**

RUTH SMITH FLOREZ DIAZ

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA DE PETRÓLEOS
ESPECIALIZACIÓN EN INGENIERIA DEL GAS
BUCARAMANGA**

2016

**ESTUDIO CONCEPTUAL DEL ALMACENAMIENTO DE GAS NATURAL
MEDIANTE LA TECNOLOGÍA DE ADSORCIÓN EN SOLIDOS POROSOS
(ANG).**

RUTH SMITH FLOREZ DIAZ

Monografía para optar al título de Especialista en Ingeniería del Gas

Director

Julio Cesar Pérez Angulo

Ingeniero de. Petróleos.

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA DE PETRÓLEOS
ESPECIALIZACIÓN EN INGENIERIA DEL GAS
BUCARAMANGA**

2016

CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCION	13
1. GAS NATURAL.....	15
1.1. METODOS DE ALMACENAMIENTO DE GAS.....	15
1.1.1. Almacenamiento subterráneo de gas	16
1.1.2. Almacenamiento de gas en superficie.	18
1.1.2.1. Gas natural licuado.	18
1.1.2.2. Gas natural comprimido (CNG).....	20
1.1.2.3. Gas natural adsorbido (ANG):.....	20
1.2. PRINCIPIOS FISICOS DE LA TECNOLOGIA ANG	22
1.2.1. Adsorción.	22
1.2.1.1. Adsorción física de gases. ivo.....	22
1.3. CONSIDERACIONES DEL GAS NATURAL ADSORBIDO	23
2. DISEÑO EXPERIMENTAL DEL TANQUE ANG.....	27
2.1. ADSORBENTES.....	28
2.1.1. Materiales adsorbentes.....	28
3. ALMACENAMIENTO DE GAS NATURAL ADSORBIDO Y TANQUES DE TRANSPORTE	33
3.1. MODELO TEORICO	37
3.2. INSTALACION EXPERIMENTAL	40
3.3. TANQUES ANG PARA BOMBAS DE CALOR Y REFRIGERADORES.....	54
4. ALMACENAMIENTO DE GAS NATURAL EN CARBONES ACTIVADOS	56

5. DESARROLLO DE ADSORBENTES DE BAJO COSTO Y SU ESTUDIO EN EL ALMACENAMIENTO DE METANO.....	66
5.1. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....	67
5.2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	68
6. CONCLUSIONES.....	74
7. RECOMENDACIONES.....	76
BIBLIOGRAFIA.....	77

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Capacidad de adsorción de metano para tres tipos diferentes de fibras de carbón activado "Busofit"	47
Tabla 2. Parámetros del tanque ANG	51
Tabla 3. Condiciones y propiedades de los distintos métodos de almacenamiento de metano	58
Tabla 4. Datos comparativos de los carbones activados con ZnCl ₂	71

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Relación entre el volumen almacenado y la presión en un yacimiento de gas	17
Figura 2. Esquema de proceso de una facilidad de almacenamiento de GNL tipo “peak shaving”.....	19
Figura 3. Principios de almacenamiento ANG y métodos de almacenamiento de gas natural y su comparación con ANG.....	21
Figura 4. Diseño esquemático experimental.....	27
Figura 5. Comparación de almacenamiento de gas natural mediante adsorción y almacenamiento mediante compresión.	28
Figura 6. Distribución de la capacidad de almacenamiento volumétrico del Adsorbente.....	29
Figura 7. Isotermas de adsorción de gas natural vs presión.....	30
Figura 8. Capacidad volumétrica de almacenamiento de adsorbentes vs presión	31
Figura 9. Esquema del lecho cilíndrico adsorbente elemento con un tubo fino para calentamiento, 1: Fin, 2: lecho adsorbente, 3: Calentador (tubo de calor), 4: canal de gas, 5: tanque envuelto.	37
Figura 10. Configuración experimental. 1: Cilindro ANG, 2: balanza electrónica, 3: cámara de aislamiento, 4: intercambiador de calor, 5: termostato, 6: ordenador con software, 7, 10: sensores de presión, 8, 16-19: válvulas, 9: volumen calibrado, 11: bomba de vacío, 12: buque de metano, 13: buque de helio, 14, 15: reductor, 20: medidor de flujo, 21, 23: 22: termopares, ventiladores, 23: termopares, 24: cama absorbente, 25: intercambiador de calor.	41
Figura 11. Fibra de carbón activado “Busofit AYTМ-055”. Imagen ampliada 50 000 veces.....	43

Figura 12. Fibra de carbón activado “Busofit AYTM-055”	44
Figura 13. Fibra de carbón activado “Busofit AYTM-055”. Imagen ampliada 10000 veces.....	45
Figura 14. Fibra de carbón activo “Busofit AYTM-055”. Isotermas de adsorción de metano: datos experimentales, puntos; datos calculados con la ecuación Dubinin–Radushkevich, líneas.....	47
Figura 15. Evolución de la Presión P (1), Masa de metano M (2), y temperatura T (3) dentro de un tanque cilíndrico de ANG durante su descarga. $T_{amb} = 285$ K.	49
Figura 16. 7. Tanque ANG cilíndrico con gas radial y transferencia de energía. 1: válvula para carga de gas, 2: manómetro, 3: válvula, 4: válvula conjunta para el suministro de gas al motor del coche, 5: tubo perforado para la distribución de gas radial, 6: lecho adsorbente, 7, 8: tanque ANG	50
Figura 17. Carbón activado “207C”. Isotermas de adsorción de metano: datos experimentales, puntos; datos calculados con la ecuación de Dubinin- Radushkevich, líneas.....	52
Figura 18. 14 tanques cilíndricos para el almacenamiento de metano, sección transversal. 1: tanque enchaquetado, 2: elementos de calentamiento (tubos de calor), 3: lecho adsorbente, 4: canales de gas, 5: aletas de metal para calentar / enfriar una cama adsorbente.	53
Figura 19. Bomba de calor alternativa solar/ gas, Sistema de calentamiento/enfriamiento. 1, 7: intercambiador de calor de agua, 2, 6: adsorbentes, 3, 8: lecho adsorbente, 4: canal de vapor dentro del condensador del equipo de transferencia de calor de 2 fases, 5, 9: válvulas, 10, 13: calderas de agua, 11: calentador de gas, 12: canal de líquido, 14: tubo colector de vacío, 15: tubo de calor; A: agua, B: vapor.....	55
Figura 20. Capacidad de adsorción de metano gravimétrica frente al volumen de microporos para diversos CAs y FCAs.	61
Figura 21. Distribución de tamaño de la porosidad para dos CAs con volumen de microporos muy elevados	62

Figura 22. Monolitos de carbón activados (MCA) preparados a partir de un carbón activado químicamente y de un aglomerante comercial	64
Figura 23. TG y DTG del material de partida (Lex de aceituna).....	69
Figura 24. DTA del material de partida (Lex de aceituna) (.....	69
Figura 25. Isotermas de adsorción-desorción de N ₂ de los carbones activados. ...	70
Figura 26. Distribución de poros DFT.	72
Figura 27. Isotermas de adsorción de metano.....	73

RESUMEN

TÍTULO: ESTUDIO CONCEPTUAL DEL ALMACENAMIENTO DE GAS NATURAL MEDIANTE LA TECNOLOGÍA DE ADSORCIÓN EN SÓLIDOS POROSOS (ANG)*

AUTOR: RUTH SMITH FLÓREZ DÍAZ**

PALABRAS CLAVE: GAS NATURAL, GAS NATURAL ADSORBIDO, MATERIALES ADSORBENTES, ALMACENAMIENTO, GAS NATURAL COMPRIMIDO, CARBÓN ACTIVADO

El gas natural ha florecido como una alternativa potencial a la gasolina debido al acrecentamiento de la demanda mundial de energía, las ventajas medioambientales, y su precio relativamente bajo. Una de las principales preocupaciones de los proveedores de gas es poder almacenar esta fuente de energía lo suficiente para cumplir con la demanda. Esta preocupación se intensifica en países en los que se presentan estaciones del año con mayor consumo, lo que genera agotamiento de la presión en las tuberías; este problema ha llevado a la investigación de tecnologías alternativas de almacenamiento de gas natural.

El gas natural puede suplir la mayoría de las necesidades de energía debido a su disponibilidad en grandes cantidades en muchos países. Sin embargo, con el fin de utilizar NG en gran escala, se debe almacenar de una manera segura y económica. El Gas natural adsorbido (ANG) a presiones considerablemente más bajas que las de gas natural comprimido (GNC) se presenta como un método alternativo de almacenamiento de metano.

El uso de gas natural como combustible vehicular depende de la capacidad de almacenar una cantidad significativa de NG dentro de un tanque de combustible.

Materiales carbonáceos altamente porosos son excelentes adsorbentes para gas natural y por lo tanto juegan un papel importante en la tecnología de almacenamiento de este y hoy por hoy se hacen grandes esfuerzos en investigación con el fin de lograr que estos materiales logren un equilibrio entre rendimiento y costo.

* Monografía de grado

** Facultad de Físico químicas. Escuela de Ingeniería de Petróleos. Especialización en Ingeniería del gas.

Director: Julio César Pérez.

ABSTRACT

TÍTULO: CONCEPTUAL STUDY OF NATURAL GAS STORAGE THROUGH POROUS SOLID ADSORPTION TECHNOLOGY (ANG)*†

AUTHOR: RUTH SMITH FLÓREZ DÍAZ

KEY WORDS: NATURAL GAS, ADSORBED NATURAL GAS, ADSORBENT MATERIALS, STORAGE, COMPRESSED NATURAL GAS, ACTIVATED CARBON

Natural gas has flourished as a potential alternative to gasoline due to the increase of world energy demand, environmental advantages, and its relatively low price. One of the main concerns of gas suppliers is to be able to supply this energy source throughout the year. This concern is greater in countries where consumption increases with some seasons, resulting in the depletion of the pressure in the pipes; so efforts have been made in research into alternative technologies to the storage of natural gas.

Natural gas can meet most energy requirements due to its availability in large quantities in many countries. However, in order to use NG large scale, it must be stored in a safe and economical manner. Adsorbed Natural Gas (ANG) with pressure considerably lower than the pressure of compressed natural gas (CNG) is presented as an alternative method of storing methane.

The use of natural gas as vehicle fuel depends on the ability to store a significant amount of NG within a fuel tank.

Highly porous carbonaceous materials are excellent adsorbents for natural gas and thus play an important role in technology to storage adsorbed natural gas and today major research efforts are made to ensure that these materials achieve a balance between performance and cost.

* Grade paper

** Faculty of Physical Chemistry. School of Petroleum Engineering . Engineering Specialization gas. Director: Julio Cesar Pérez .

INTRODUCCION

El mundo cuenta con 176 Tera metros cúbicos (Tm³) de gas natural; con la disminución en las reservas de petróleo, se hace necesario el aprovechamiento de estas cantidades de gas, y resulta imperativo el desarrollo de alternativas de almacenamiento que hagan viable el acopio y faciliten el transporte de las mismas. Las tecnologías de almacenamiento como GNL y GNC resultan costosas, por lo que se hace necesario el estudio de nuevas opciones que hagan el almacenamiento más liviano, teniendo costos más bajos y mayor capacidad, la tecnología de ANG (Adsorbed Natural Gas) es de gran interés como una alternativa a las tecnologías comúnmente usadas en almacenamiento y transporte de gas. Sabiendo que el gas natural por su alta presión de vapor a temperatura ambiente requiere para su almacenamiento el uso de compresión de alta presión o reducción extrema de la temperatura, resulta interesante investigar una tecnología que provea la posibilidad de almacenar más gas en un recipiente lleno de sorbente que en un recipiente vacío a la misma presión.

Sin avances en investigación de nuevas tecnologías, la industria seguirá desperdiciando energía derivada de los procesos de compresión y refrigeración asociados al almacenamiento, esto se traduce en pérdidas económicas, además de que se pierden oportunidades de aprovechamiento del recurso debido a los costos del transporte de gas natural ya sea licuado o comprimido. La técnica de almacenamiento ANG ofrece mayores ventajas sobre el gas natural comprimido CNG o el gas natural licuado LNG. En esta el gas natural es almacenado usando algún adsorbente altamente microporoso como el carbón activado. Sin embargo, a diferencia de CNG o LNG, el desempeño de los sistemas ANG dependen en gran medida de aspectos de transferencia de calor y masa de los lechos de almacenamiento, además en sistemas ANG se lleva a cabo la adsorción a

presiones relativamente bajas 3,5 a 4 MPa lo que es una ventaja tanto en seguridad como en economía, hoy por hoy los tanques ANG se desarrollan principalmente para reemplazar tanques de CNG para vehículos, pero otras aplicaciones están siendo desarrolladas, tales como depósitos de gas, depósitos para operaciones peak shaving, cámaras de secado de gas, tanques de ANG para transporte, etc.

1. GAS NATURAL

A diferencia de lo que ocurre con el petróleo o con el carbón, el gas natural no dispone de un mercado global natural; el sistema necesario para transportarlo desde las regiones donde abunda representa un serio obstáculo. No obstante, la oferta de gas posee ventajas de las que carecen las del petróleo y carbón. Al parecer, las reservas están distribuidas en muchas más regiones del mundo y los costos de exploración son menores debido a que la proporción de riesgos y descubrimientos es también más baja.

Aunque el gas natural no cuenta con un mercado mundial, las tecnologías que fomentan el uso del gas natural o perfeccionan su producción si lo tienen. Y es en este donde la industria del gas Natural tiene más oportunidades para competir en todo el mundo. Hilt (1988).

1.1. METODOS DE ALMACENAMIENTO DE GAS

Generalmente los métodos de almacenamiento de gas se clasifican en dos partes: de superficie y subterráneo. El almacenamiento subterráneo de gas consta de almacenamiento en depósitos de oil y gas agotados, almacenamiento en acuíferos y almacenamiento en cavernas de sal. El almacenamiento de superficie consiste en: gasómetros, gas natural licuado (LNG), gas natural comprimido (CNG), hidratos de gas natural (NGH), Adsorbed natural gas (ANG), gas a liquido (GTL), almacenamiento de gas natural licuado a presión (PNLG) y capacidad de almacenamiento en gasoductos.

1.1.1. Almacenamiento subterráneo de gas. Un sistema de almacenamiento subterráneo de gas se puede definir como una combinación de un suministro constante con una demanda variable con un beneficio económico. Todo el proceso se compone de inyección de gas natural en el depósito del subsuelo durante los períodos en que la demanda cae por debajo del suministro de gas. Cuando las demandas exceden el suministro, el gas será retirado de un depósito.

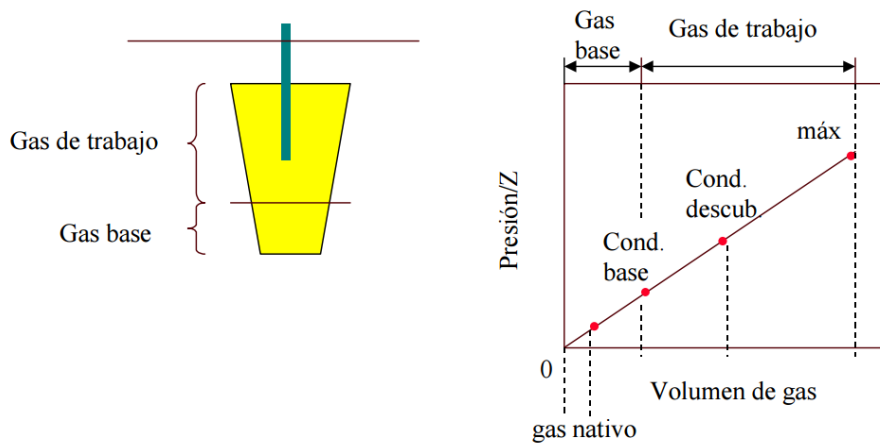
Las características más importantes de un depósito de almacenamiento subterráneo son su capacidad para contener gas natural para uso futuro, alta tasa de entrega, siendo más cercana a los centros de consumo, la existencia de la estructura cubierta por una roca sello que acumule gas en la zona de almacenamiento, la profundidad suficiente para permitir el almacenamiento se lleve a cabo bajo presión, sin existencia de culpa, una roca porosa y permeable por debajo de la roca sello que permita que el gas pueda ser almacenados y fluir fácilmente, y agua por debajo de la zona de almacenamiento para contener el gas almacenado.

Hay varias medidas volumétricas utilizadas para cuantificar las características fundamentales de una instalación de almacenamiento subterráneo y el gas contenido en su interior. Estas medidas son las siguientes.

- La capacidad total de almacenamiento de gas es el volumen máximo de gas que se puede almacenar en una instalación de almacenamiento subterráneo de conformidad con su diseño, que comprende las características físicas del reservorio, equipo instalado y procedimientos de operación específicos para el sitio.
- Gas total en el almacenamiento es el volumen de almacenamiento en la instalación subterránea en una hora en particular.

- Gas Base (o gas colchón) es el volumen de gas destinado como inventario permanente en un depósito de almacenamiento para mantener las tasas de presión y capacidad de entrega adecuados durante toda la temporada de retiro.
- Capacidad de gas de trabajo se refiere al almacenamiento de gas base, menos capacidad total.
- Gas de trabajo es el volumen de gas en el depósito por encima del nivel de gas base. Gas de trabajo es el que está disponible en el mercado. Khomehchi et al (2013).

Figura 1. Relación entre el volumen almacenado y la presión en un yacimiento de gas



Fuente: Tomado de Gonzales, Rondón y Viloría, 2000

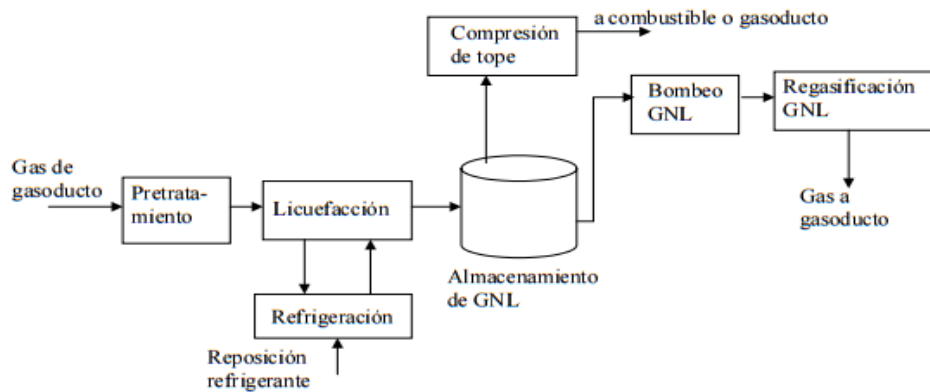
Se emplea para muy elevados volúmenes de gas natural, existiendo instalaciones con capacidades comprendidas entre 1 y 150 billones de pies cúbicos de gas (10^9 pie cubico estándar). El almacenamiento subterráneo no solo se ha aplicado para almacenar gas natural sino también para crudo y GLP (gas licuado del petróleo).

El almacenamiento subterráneo de gas tiene ciertas ventajas comparativas sobre el almacenamiento en superficie, tales como: menores costos de construcción y operativos, involucra menores riesgos y tiene mayor aceptación ambiental. Gonzales et al (2000).

1.1.2. Almacenamiento de gas en superficie. Las tecnologías de almacenamiento de gas en superficie más usadas son: Gas Natural Licuado (LNG), Gas Natural Comprimido (CNG), y la tecnología estudio en este trabajo que es el método de almacenamiento de Gas Natural Adsorbido (ANG).

1.1.2.1. Gas natural licuado. El gas natural licuado o LNG es gas natural (predominantemente metano, CH₄) que ha sido convertido temporalmente a líquido para facilitar su almacenamiento o transporte. Este es un inodoro, incoloro, no-toxico, no corrosivo gas natural el cual ha sido licuado a presiones cercanas a la presión atmosférica mediante su enfriamiento a aproximadamente -162°C (-260F). El gas natural licuado ocupa cerca de 1/600 veces el volumen del gas natural en estado gaseoso. Un proceso típico de GNL (cadena de GNL) incluye la extracción y el transporte de gas a una planta de procesamiento donde se purifica mediante la eliminación de cualquier condensado tales como agua, aceite, lodo, así como otros gases como el CO₂ y H₂S y, a veces los sólidos como el mercurio. El gas se enfría entonces en etapas hasta que se licúa. LNG es finalmente almacenado en tanques de almacenamiento. La Figura 2 representa una cadena de LNG típico.

Figura 2. Esquema de proceso de una facilidad de almacenamiento de GNL tipo “peak shaving”



Fuente: Tomado de Gonzales, Rondón y Viloría, 2000.

Los tanques modernos de almacenamiento de LNG son normalmente del tipo de contención completa, que tienen una pared exterior de hormigón pretensado y un tanque interior de acero al níquel, con un aislamiento extremadamente eficiente entre las paredes. Tanques grandes con baja relación de aspecto (altura y ancho) con diseño cilíndrico y con un domo o techo de acero o concreto. Un tanque de contención completa puede tener una capacidad nominal de hasta 160.000 m³ y una presión de diseño de 290 mbar (4 psi). GNL debe mantenerse frío para seguir siendo un líquido, independiente de la presión. A pesar de aislamiento eficiente, es inevitable que haya alguna fuga de calor en el GNL, lo que resulta en la vaporización del GNL. Este gas de evaporación actúa para mantener el frío de GNL. El gas de evaporación se suelen comprimir y se exporta como gas natural o se licúa y regresa al almacenamiento. Khomehchi et al (2013)

Mediante la tecnología de GNL se logran almacenar volúmenes medianos de gas natural comprendidos entre 1 MMPCS y 2BPCS. Puede utilizarse para el suministro de gas en sistemas integrados con almacenamientos subterráneos. De esta forma el almacenamiento subterráneo supliría el gas base que requiera el sistema, mientras que el gas natural licuado sería empleado para enfrentar en

forma más rápida los consumos picos que demande el sistema, al poder disponer de los tanques criogénicos cerca de los centros de consumo. Gonzales et al (2000)

1.1.2.2. Gas natural comprimido (CNG). CNG es una alternativa fácilmente disponible a la gasolina que está hecho mediante la compresión de gas natural a menos del 1% de su volumen. Este consiste principalmente de metano, es inodoro, incoloro e insípido. Se extrae de pozos de gas natural a nivel nacional perforados o en conjunción con la producción de petróleo crudo, el CNG para uso vehicular es usualmente comprimido a presiones en el rango de 2500 a 3500 psi. (Aprox 17-24 MPa). La tecnología de compresión de gas y el uso de altas presiones envuelven ciertos aspectos secundarios tales como eliminación de la humedad y control de formación de hidratos.

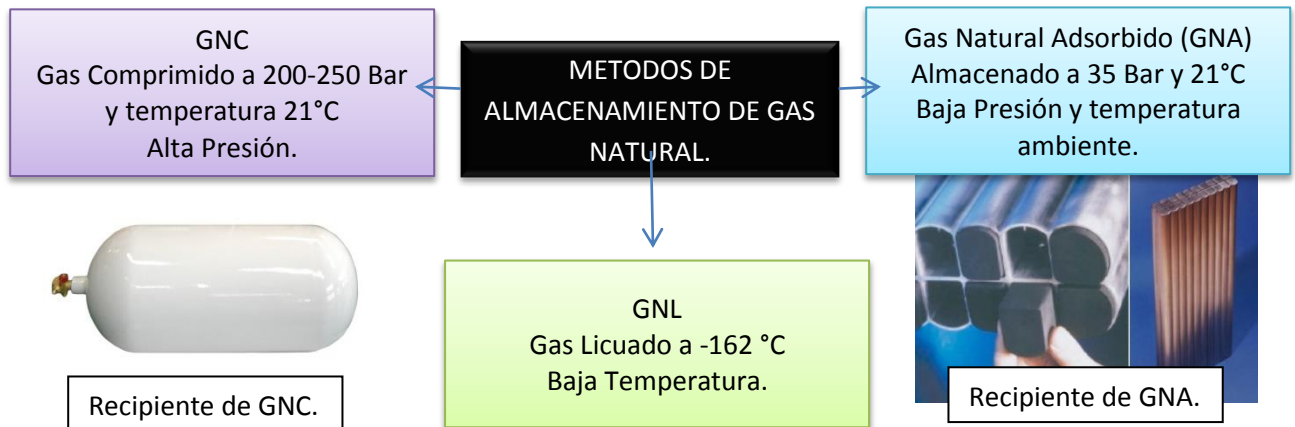
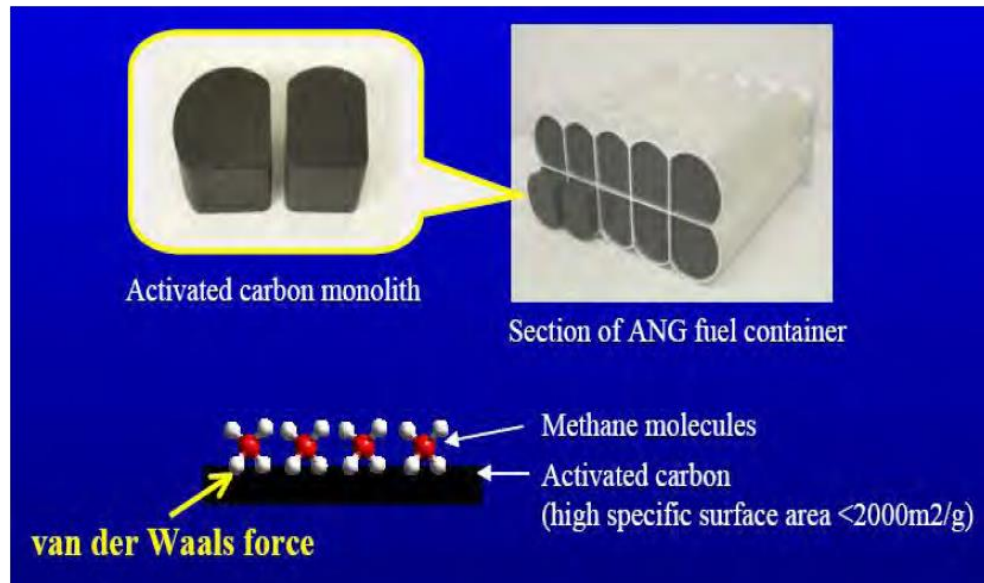
El gas natural comprimido es el mismo combustible que se distribuye por las redes en los diferentes centros de consumo y que llega hasta nuestros gasodomésticos pero que para utilizarlo se comprime físicamente para ser almacenado en cilindros a una presión de 3000 psi. (20,5 MPa).

Otro uso que pudiera dársele a esta opción es el transporte marítimo en barcazas que contengan cilindros presurizados, la cual pudiera competir con la tecnología de GNL para distancias relativamente cortas (menores de 300 Km). Sinor (1991).

1.1.2.3. Gas natural adsorbido (ANG). Tecnología en desarrollo que incluye contenedores livianos para vehículos con ANG(Adsorbed natural gas), el almacenamiento ANG utiliza el alto poder de adsorción del carbón activado u otro adsorbente para el almacenamiento de gas natural a presiones moderadas en el rango de 3,5 MPa, comparadas con la alta presión (20MPa) requeridas en la actual tecnología de gas natural comprimido. Una gráfica comparativa de las tres

tecnologías de almacenamiento y transporte de gas natural se muestra a continuación:

Figura 3. Principios de almacenamiento ANG y métodos de almacenamiento de gas natural y su comparación con ANG.



Fuente: Tomado de Mukaibo, 2004.

1.2. PRINCIPIOS FISICOS DE LA TECNOLOGIA ANG

Casi toda la tecnología que nos rodea cotidianamente está gobernada por los principios de la física, de manera que los fenómenos físicos, los modelos y las leyes que los explican son de gran importancia en la generación de conocimiento y en la familiarización con el lenguaje matemático.

1.2.1. Adsorción. La adsorción es un proceso en el que ciertos componentes de la fase fluida se transfieren hacia la superficie de un sólido adsorbente, generalmente las pequeñas partículas de adsorbente se mantienen en un lecho fijo mientras que el fluido pasa continuamente a través del lecho hasta que el sólido está prácticamente saturado, Treyball (1980).

1.2.1.1. Adsorción física de gases. Se entiende por adsorción física de gases aquella interacción que siempre tiene lugar cuando la superficie limpia de un sólido (adsorbente) es expuesta a un gas (adsortivo), no presentando enlaces de tipo químico con éste (quimisorción), produciéndose interacciones sólo debidas a fuerzas de Van der Waals. Esta adsorción física es función de la temperatura, presión e interacciones adsorbente-adsortivo y adsortivo-adsortivo.

Normalmente, la capacidad de adsorción de un sólido se determina a temperatura constante; por tanto, ésta dependerá de la presión y de las interacciones del adsortivo. Para identificar los distintos tipos de adsorbentes suele representarse la cantidad adsorbida, de un adsortivo dado, a temperatura constante frente a la presión, denominándose estos experimentos isotermos de adsorción, y su análisis mediante modelos matemáticos adecuados, proporciona la textura porosa de los sólidos. Juárez et al (2013,2)

La adsorción dentro de este documento se refiere a adsorción física, un fenómeno que puede ser explicado como un gas y un sólido en equilibrio termodinámico, la

concentración de las moléculas de gas es mayor en la interfaz sólido gas de lo que es a cierta distancia desde la interface. La adsorción es esencialmente un fenómeno de atracción superficial causado principalmente por dispersión o fuerzas de van der Waals, las cuales son resultado de interacciones entre las moléculas del sólido y las moléculas del gas. Las moléculas del gas están así sostenidas en la superficie sin llegar a ser vinculadas a esta químicamente.

Para maximizar la cantidad de gas adsorbido, el adsorbente debe presentar la mayor área posible de adsorción, llamada superficie específica. Sustancias con gran superficie específica se caracterizan por una red de poros muy desarrollada.

La adsorción física es un proceso reversible. Se puede ver que, a temperatura constante la cantidad de gas adsorbido en un sólido poroso incrementa con la presión, y además, el incremento es relativamente mucho más rápido a bajas presiones. También con una presión constante, la cantidad de gas adsorbido decrece a medida que incrementa la temperatura. Esto es, la disminución de presión y o incremento de temperatura favorecen la desorción, y viceversa. Ratnani et al (1994).

1.3. CONSIDERACIONES DEL GAS NATURAL ADSORBIDO

Gas Natural Adsorbido (ANG) provee un método de almacenamiento de gas de esencialmente altas concentraciones que pueden ser alcanzadas con compresión simple, aunque no alcanza la densidad típicamente encontrada con métodos tales como LNG es potencialmente mucho más simple, no requiere el uso de métodos de refrigeración o equipo auxiliar significativo, aunque la adsorción en materiales de carbón desarrollada hasta la fecha produce su mayor ganancia absoluta a presiones alrededor de 35 bar, mayores ganancias relativas se obtienen en el

rango de 3-10 bar, más apropiado para almacenamiento local y sistemas de distribución.

Considerable experiencia en la tecnología de ANG ha sido obtenida a partir de los trabajos realizados en aplicaciones para vehículos, máximas densidades de almacenamiento de gas son el último requerimiento, con el fin de producir vehículos con un aceptable rango de kilometraje. Para este fin, una gran cantidad de esfuerzos en investigación se han expandido a intentar producir carbones activados capaces de almacenar por encima de 190 volúmenes de gas por volumen de espacio de almacenamiento (v/v) a presiones de aproximadamente 35 bar. Estas investigaciones han llevado a la producción de algunos materiales de carbón de extremada ingeniería.

Aplicaciones de almacenamiento en masa requieren un número significativo de cuestiones a ser abordadas en comparación con almacenamiento a bordo de vehículos, particularmente configuración, costo y naturaleza del adsorbente. Judd et al (1998)

El gas natural adsorbido en los carbones micro porosos a 4 MPa y 298 K es una alternativa prometedora al gas natural comprimido (20 Mpa y 298 K) como combustible limpio para vehículos para transporte de mercancías a granel. Para este propósito es necesario un desarrollo apropiado del adsorbente para maximizar la adsorción de metano por volumen de almacenamiento. Entre los adsorbentes disponibles, los carbones activados tienen la mayor capacidad adsortiva. Cuanto más grande sea su área superficial, mayor será el rendimiento.

Sin embargo, debido a que el almacenamiento de metano (a temperatura ambiente y presiones de hasta 4MPa) está exclusivamente restringido al volumen de microporos, los carbones activados con volúmenes de meso y macroporos tienen que ser evitados. Por lo tanto, las propiedades de un carbón activado

adecuado para el almacenamiento de metano se pueden resumir de la siguiente forma:

- Una gran capacidad de adsorción.
- Una gran densidad de empaquetado.
- Unas tasas altas de adsorción/desorción.
- Un ratio tan cercano como sea posible a 1 entre la cantidad desorbida a 0.1 Mpa y la cantidad adsorbida a 4 Mpa.

Durante varios años, se ha estudiado el desarrollo y las aplicaciones de las fibras de carbón activadas derivadas del petróleo o de la brea de alquitrán. Tiene experiencia en la preparación de fibras de carbón, activación, caracterización y desarrollo de aplicaciones para fibras de carbón activado. También ha analizado el proceso de adsorción en fibras de carbón activado (ACF) obtenido mediante CO₂ o mediante activación de vapor y la densidad de empaquetado de estos materiales. En relación con la preparación de los carbones activados, se están investigando materiales precursores y técnicas de procesado, incluyendo formas monolíticas de los carbones activados, para mejorar la capacidad de adsorción volumétrica para el almacenamiento del metano.

Las fibras de carbón activado (ACF) no han sido muy aplicadas al almacenamiento del metano a pesar de haber sido materiales prometedores para este propósito. De hecho, la caracterización que puede hacer a primera vista a estos materiales interesantes, es su textura porosa. ACF pueden ser básicamente materiales microporosos con baja mesoporosidad y ausencia de macroporosidad si se preparan adecuadamente. Esto puede llevar a una alta densidad de empaquetado y a una capacidad volumétrica importante para el almacenamiento del metano. Debido al carácter esencialmente microporoso de las fibras de carbón activadas, estos materiales son más adecuados para el almacenamiento del metano que los carbones superactivados por dos razones:

La primera es que contienen principalmente microporosidad, que es el único rango de porosidad útil para el almacenamiento del metano.

La segunda razón es la gran densidad de empaquetado que se puede alcanzar (de unos 0.7 g/ml para una muestra activada hasta un 73 % burn-off que tiene una superficie BET cercana a los 2400 m²/g).

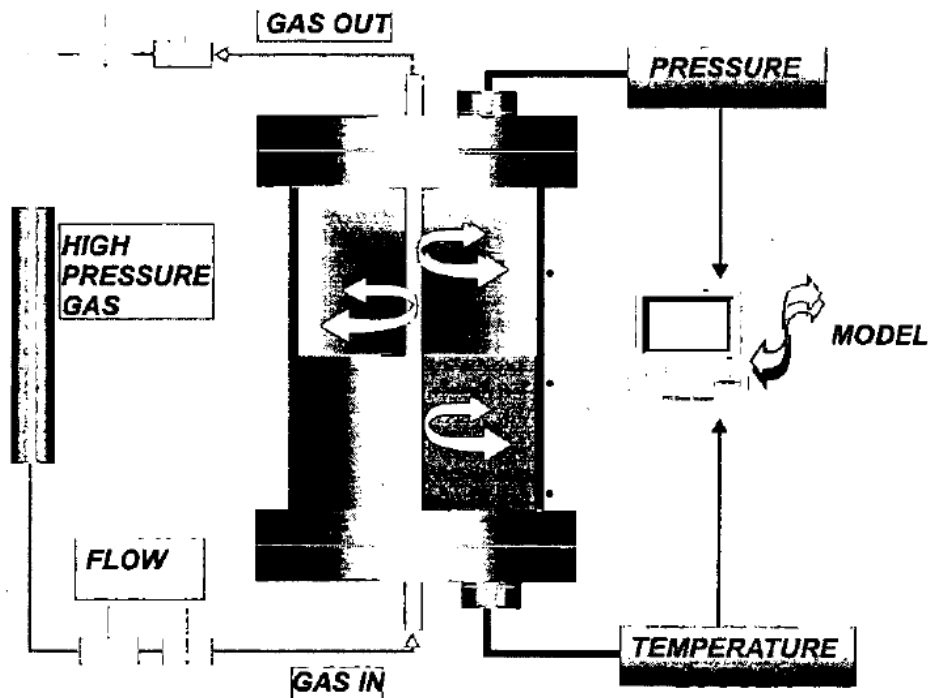
Todos estos resultados son para carbones activados con capacidades de almacenamiento de metano cercano a los 163 V/V y capacidad de desorción cercano a 143 V/V. Esta desorción corresponde a una densidad de energía de 0.18 en comparación con la gasolina. Esta desorción de 143 V/V es apropiada para aplicaciones comerciales del carbón activado.

UNIVERSIDAD DE ALICANTE. Almacenaje de metano en fibras de carbón activado. [En línea] < <http://sgitt-otri.ua.es/es/empresa/documentos/ot-0707-metano.pdf>> [consultado: 9 de septiembre de 2015]

2. DISEÑO EXPERIMENTAL DEL TANQUE ANG.

El montaje experimental se basa en un tanque a presión de acero al carbono, el cual ha sido equipado con 24 termocuplas posicionadas, internas y externas, y 2 transductores de presión internos. El tanque tiene 2 bridas completas que cubren la parte superior y el fondo y han sido diseñadas para permitir la rotación de 90° que permite realizar mediciones en configuración tanto vertical como horizontal. Este presenta hasta 40 bar en un rango de temperatura de 180°C a -30°C. El flujo a la entrada y salida del tanque es controlado usando controladores de flujo de 200 dm³/min. Los datos de temperatura, flujo y presión son continuamente registrados durante corridas experimentales usando un sistema basado en instrumentos (Labview). Judd et al (1998)

Figura 4. Diseño esquemático experimental.



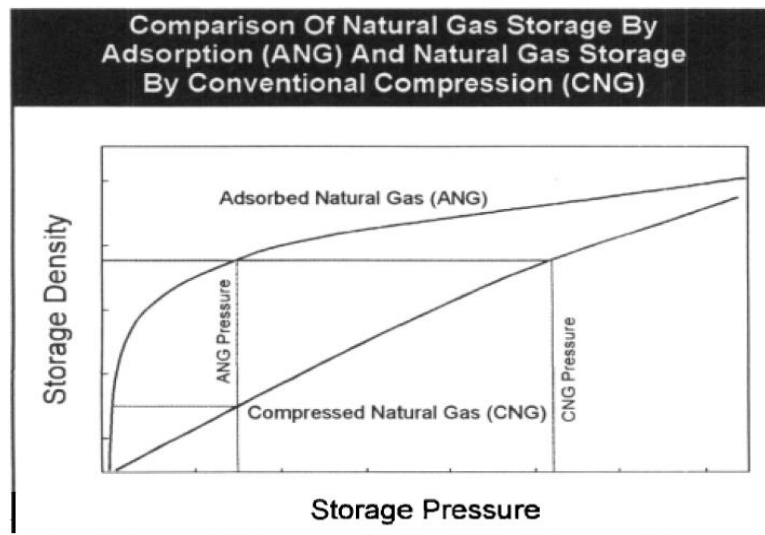
Fuente: Tomado de JUDD y GLADDING 1998

2.1. ADSORBENTES

La mayor parte de los adsorbentes son materiales altamente porosos y la adsorción tiene lugar fundamentalmente en el interior de las partículas sobre las paredes de los poros en puntos específicos. Puesto que los poros son generalmente muy pequeños, el área de la superficie interna es varios órdenes de magnitud superior al área externa y puede alcanzar valores tan elevados como $2000 \text{ m}^2/\text{g}$. El adsorbente puede regenerarse con el fin de obtener el adsorbato en forma concentrada prácticamente pura.

2.1.1. Materiales adsorbentes. La cantidad de gas que puede ser almacenado usando compresión convencional puede ser incrementada, reemplazando el cilindro estándar con un contenedor lleno con un material adsorbente que posea una alta superficie específica (ver fig. 5).

Figura 5. Comparación de almacenamiento de gas natural mediante adsorción y almacenamiento mediante compresión.

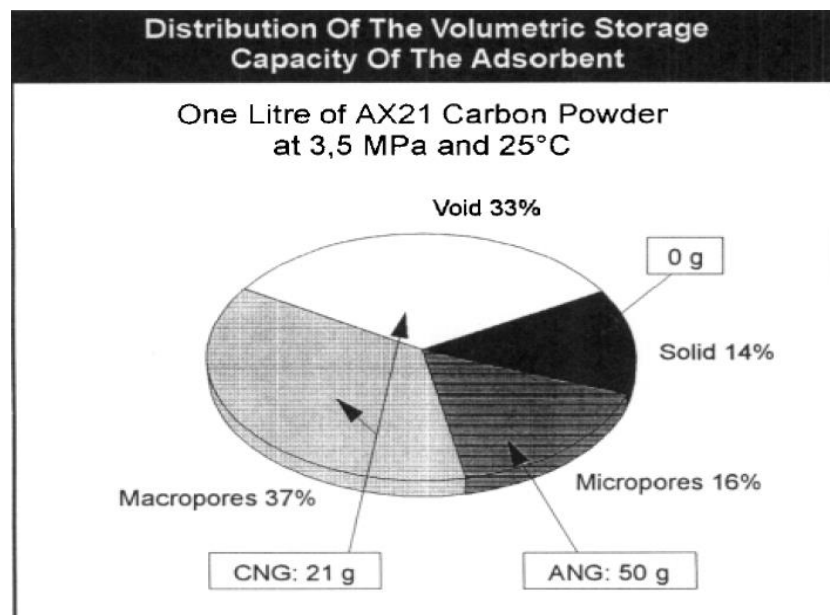


Fuente: Ratnani et al. Proceedings of the world petroleum congress, vol.3 no.14 (1994)

El sistema de almacenamiento por adsorción funciona de la misma forma que un sistema simple de almacenamiento por compresión, excepto que en este llega a ser necesario manejar el calor liberado por el proceso de adsorción (exotérmico). En el caso del gas natural, el calor por adsorción es aproximadamente 16 KJ por mol adsorbido. La cantidad de gas que puede ser almacenada por el método de adsorción es determinada por la naturaleza del adsorbente utilizado y por condiciones de operación en particular, temperatura y presión.

Las características de adsorción de un sólido poroso están relacionadas al tamaño de sus poros, los cuales están clasificados como microporos (<2nm), mesoporos (2-50nm) y macroporos (>50nm). A temperatura ambiente la adsorción del metano toma lugar solo en los microporos, y la densidad del gas adsorbido es mucho mayor que la de la fase Bulk en los macroporos. (Ver fig. 6).

Figura 6. Distribución de la capacidad de almacenamiento volumétrico del Adsorbente.

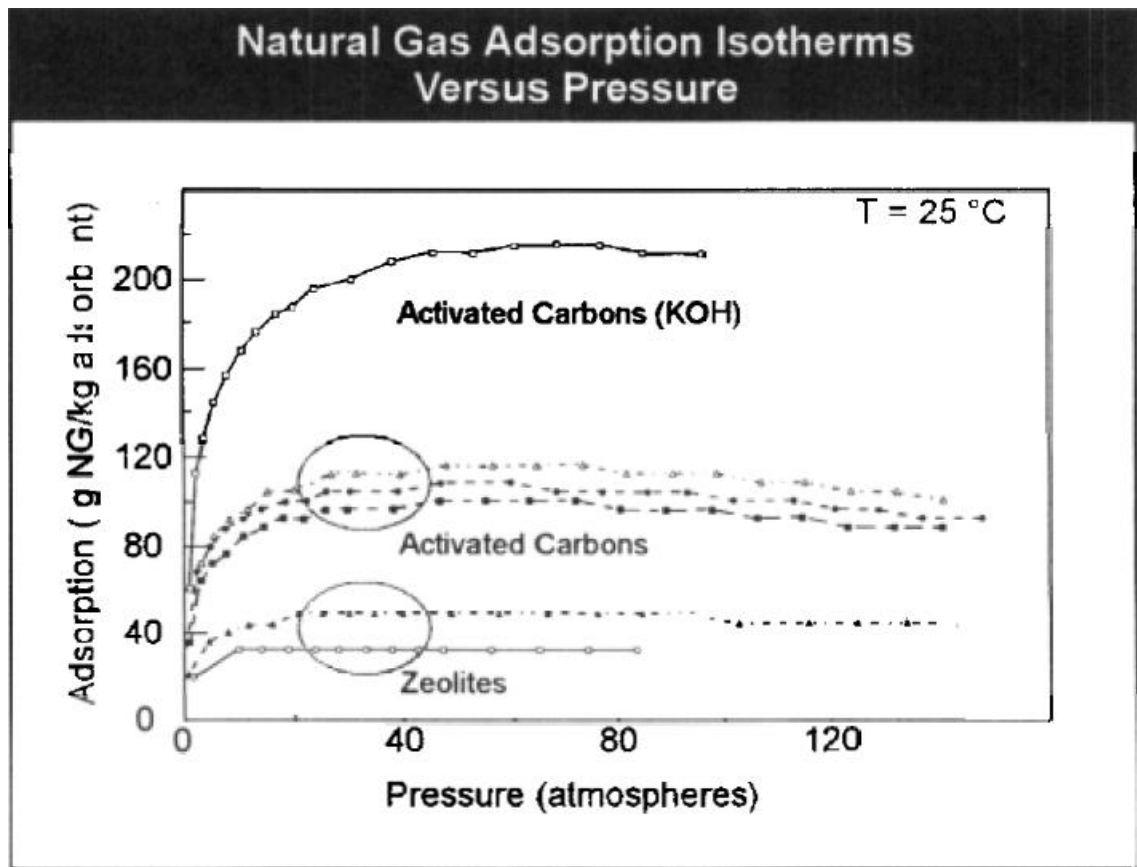


Fuente: Ratnani et al. Proceedings of the world petroleum congress, vol.3 no.14 (1994)

Así, un adsorbente superior es uno que ofrece la máxima superficie específica posible, con un mínimo volumen de macroporos.

Dos tipos de microporos adsorbentes están comercialmente disponibles: zeolitas sintéticas y carbones activados.

Figura 7. Isotermas de adsorción de gas natural vs presión.



Fuente: Ratnani et al. Proceedings of the world petroleum congress, vol.3 no.14 (1994)

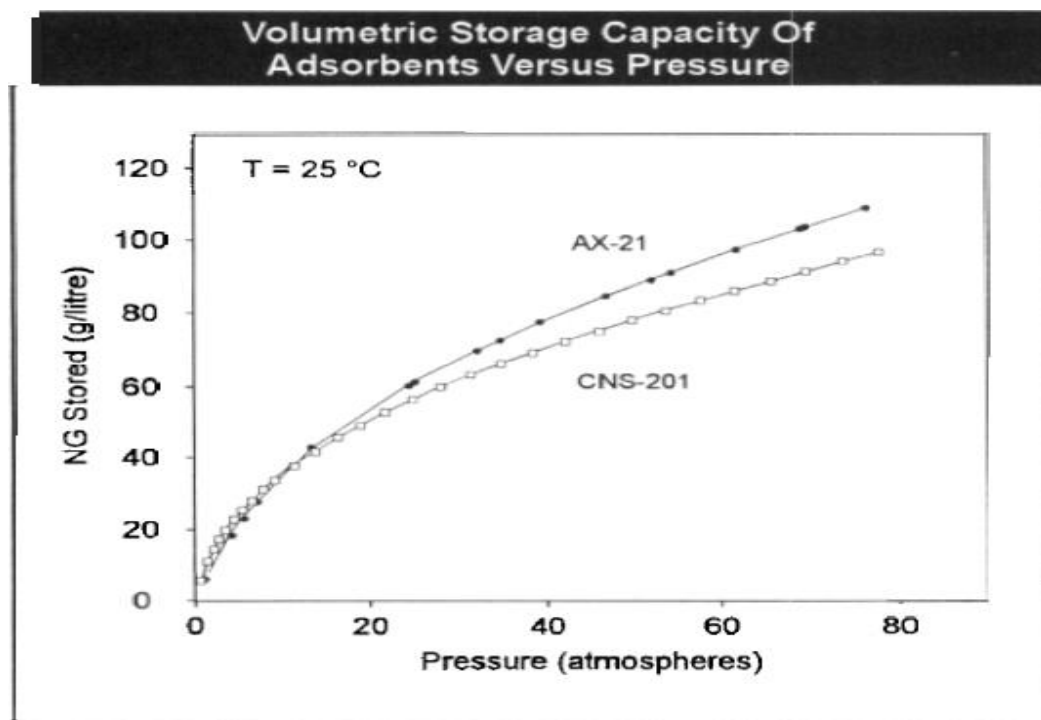
La figura 7 muestra las isotermas de adsorción del metano, con referencia a ejemplos de cada uno de estos materiales. Podemos ver que el rendimiento del carbón activado es de lejos superior al de las zeolitas. Figura 6 También muestra

el vastamente superior rendimiento de los carbones tratados con hidróxido de potasio.

Ellos exhiben superficies específicas de aproximadamente 3000 m²/g comparada con los 700-1200 m²/g de los otros carbones.

Mientras una alta superficie específica es deseable con el fin de maximizar la adsorción por unidad de masa, es igual de importante que el adsorbente tenga una elevada densidad aparente de modo que el volumen del sistema de almacenamiento sea minimizado. Desafortunadamente, los adsorbentes comerciales que tienen la mayor superficie específica son sustancias de baja densidad.

Figura 8. Capacidad volumétrica de almacenamiento de adsorbentes vs presión



Tomado de Ratnani et al. Proceedings of the world petroleum congress, vol.3 no.14 (1994).

El efecto de la densidad es claramente demostrada en la figura 8, la cual muestra las cantidades de gas almacenados en dos cilindros de un litro llenos con AX-21 Y CNS, respectivamente. La superficie específica de AX-21 es cercana a 2800 m²/g y su densidad aparente es 0,3 g/cm³ mientras la superficie específica de CNS es cercana a 1200 m²/g y su densidad aparente es 0,5 g/cm³.

Basado en la masa AX-21 adsorbe 125% más metano que CNS (a 35 atm y 25°C) pero basado en volumen la diferencia se reduce a 25%.

Con el fin de mejorar el rendimiento de los adsorbentes, se han desarrollado métodos de solidificación que permiten la producción de material de alta densidad a partir de adsorbentes granulares y polvos. Debido al alto costo de los adsorbentes tratados con KOH, se realizan recientes esfuerzos directamente hacia el desarrollo de adsorbentes económicos que hagan la tecnología más competitiva desde un punto de vista económico. Ratnani et al (1994).

3. ALMACENAMIENTO DE GAS NATURAL ADSORBIDO Y TANQUES DE TRANSPORTE

El gas natural adsorbido y la tecnología de transporte recientemente llegó a ser competencia para el método de gas natural comprimido debido al logro de una alta densidad energética. Nuevos adsorbentes tales como carbones monolíticos y recientemente fibras de carbón activado comprimidas usadas en tanques no cilíndricos han hecho posible el almacenamiento de la misma capacidad de gas que tanques CNG, pero a una presión mucho más baja. Los sistemas de control térmico de los nuevos tipos de tanques de gas con una fuente interna de energía a la entrada basados en los intercambiadores de tubos de calor, hacen posible el uso de diferentes fuentes de energía (gases exhaustos, líquidos de refrigeración del motor desperdiciados, solar y otras) para estimular la desorción del gas a velocidad constante de suministro de gas y a presión constante (temperatura) y evitar el descenso de la temperatura en el tanque de almacenamiento debido a la entalpia de desorción.

Para hacer que los sistemas de gas natural adsorbido sean competitivos con gas natural comprimido CNG, Gasolina o Diésel, el costo de sus sistemas de almacenamiento y recarga de combustible debe ser reducido drásticamente. La aplicación de un fenómeno de adsorción física en el medio poroso es una forma de resolver este problema.

La tecnología ANG basada en la adsorción de gas natural en materiales porosos a presiones relativamente bajas 3,5 a 4 MPa es un desafío a la aplicación de combustibles líquidos, usar tanques de menor presión ofrece dos ventajas principales: permite una buena flexibilidad de diseño en la configuración del

tanque y la colocación y reduce el costo de comprimir gas natural a altas presiones.

Los sistemas ANG tienen también algunos beneficios como la baja presión en recipientes no cilíndricos, bajo capital y costo de la compresión y el equipo de reabastecimiento de combustible, reducido potencial de calentamiento global debido a la baja energía consumida para la compresión. Iniciativas de protección del medio ambiente de diferentes agencias ambientales han llevado a la intensificación de los esfuerzos de investigación sobre el ozono y el calentamiento global con la tecnología de bomba de calentamiento seguro de gas disparado. En realidad los tanques ANG se desarrollan principalmente para reemplazar tanques de CNG para vehículos. Pero en el futuro cercano algunas otras aplicaciones para tecnologías adsorbentes serán transparentes, tales como las bombas de calor de sorción sólido a gas, porque son absolutamente benignos para el medio ambiente, sistemas de almacenamiento de ANG usados como depósitos de gas para las operaciones de peak shaving, cámaras de secado de Gas, grandes tanques de ANG de transporte, el gas licuado de petróleo GLP, sistemas de reemplazo de propano, combustible de emergencia, etc.

Unos de los primeros experimentos con sistemas de almacenamiento ANG se hicieron en Rusia En el instituto de recursos mineros rurales, bajo el liderazgo del profesor Dubinin. Dos tipos diferentes de carbones activados eran utilizados para el almacenamiento de metano en el intervalo de presión de 0,1 a 100 MPa y temperatura ambiente. Un aumento importante en la capacidad de adsorción de metano fue encontrado aumentando la presión hasta 5-6 MPa. Se discutió una aplicación de carbón pulverizado para los tanques ANG con un aumento de entre 5 a 10 veces la capacidad de almacenamiento de metano.

En la actualidad la compañía Ford Motor sugiere un tanque de almacenamiento ANG a baja presión para vehículos, el cual tiene la misma capacidad de gas a

2MPa que un tanque de CNG a 15MPa. AGLARG Co., USA, ha desarrollado un tanque no cilíndrico para almacenamiento de ANG en vehículos a baja presión. Los sistemas de almacenamiento ANG más importantes están llenos de carbones activos realizados a partir de fuentes de celulosa (cascaras de coco, huesos de melocotón) y policloruro de vinilideno, Carbonos PDVC también se utilizan para la fabricación de compuestos carbonados. Nuevos tipos de PDVC se desarrollaron en el former USSR y se utilizan para la adsorción de metano con una buena capacidad de almacenamiento.

Se desarrolló un modelo bidimensional para describir los fenómenos de transferencia de calor y de adsorción hidrodinámicos asociados con el almacenamiento de metano adsorbido en recipientes cilíndricos. El problema de comportamiento no isotérmico de los tanques ANG durante la descarga se analiza en distintos estudios. Se necesitan modernos tanques de almacenamiento ANG para hacerlos competitivos con GNC, GLP y tanques de combustible líquido.

Para obtener el objetivo de este problema es necesario desarrollar un material adsorbente macroporoso de alto rendimiento y un avanzado sistema de control térmico del tanque.

Para la republica de Bielorrusia el gas natural es un combustible de primera, que se importa de Rusia 16,6 millones de m³ por año.

El gas natural necesita ser almacenado y transportado a través del país y reemplaza los sistemas de GLP. Bombas de sorción de calor solido a gas y sistemas de aire acondicionado son la modalidad más conveniente de tecnología de calefacción y enfriamiento local. Recipientes de almacenamiento ANG hoy en día tienen un papel creciente como alternativa a los sistemas de almacenamiento CNG, tanto para su aplicación en máquinas de calor (bombas de calor y refrigeradores, aparatos de aire acondicionado), almacenamiento a gran escala y

aplicaciones en sistemas de transporte, (ANG tanques para las operaciones de pick shaving, tanques ANG para el transporte naval y ferrocarril-carretera, y recursos de combustible de emergencia). El más importante es la posibilidad de almacenar ANG para ser utilizado como fuente de energía de vehículos, ya que los tanques ANG son ambientalmente más seguros que los vehículos de gasolina produciendo 99% menos de CO, 30% menos NOx, 96% menos HCs.

El coche equipado con un sistema de almacenamiento ANG tiene los siguientes avances comparado con un coche de combustible líquido:

- El tiempo de aplicación del auto se extiende hasta 1,5.
- El tiempo de servicio del aceite se incrementa hasta 1,5-2.
- El periodo de servicio del sistema de encendido se amplía hasta 40%.
- El ruido del motor se reduce de 7-9 dB.
- La concentración de (CO)n de escape se reduce 4-6 veces, la concentración de (NO)n de escape se reduce 1.3 a 1.9 veces.

En realidad, al menos, dos tipos de sistemas de almacenamiento ANG relacionados con vehículos (autobuses) son objeto de interés actual y deben tenerse en cuenta:

- Tanques ANG para vehículos,
- Tanques ANG como sistemas de almacenamiento de gas estacionario situado en el tope del autobús.

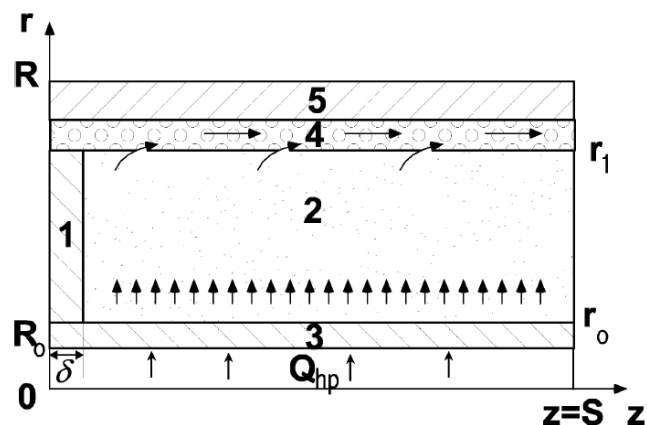
En este trabajo se consideran 2 tipos de sistemas de carbón activo para el almacenamiento de metano y se sugiere distribución de gas radial con generación y disipación interna de calor.

3.1. MODELO TEORICO

Este modelo simple (Figura 9) de un tanque cilíndrico de ANG con calentador de aletas internas dispuestas sobre su eje, se basa en estos supuestos:

- 1) Se supone una presión uniforme dentro de una estructura porosa durante la carga/descarga de gas dentro del recipiente ANG.
- 2) La tasa de demanda de consumo de gas es constante, con una caída de presión constante durante el tiempo.
- 3) El equilibrio de fase instantánea se asume entre el metano adsorbido y el gaseoso, la temperatura local del lecho adsorbido y la del volumen de gas libre es la misma debido a la alta intensidad de transferencia de calor entre el sólido y el gas;
- 4) El gas en el interior de los macroporos se considera como ideal;
- 5) La conversión de energía durante la expansión/compresión de gas es insignificante.

Figura 9. Esquema del lecho cilíndrico adsorbente elemento con un tubo fino para calentamiento, 1: Fin, 2: lecho adsorbente, 3: Calentador (tubo de calor), 4: canal de gas, 5: tanque envuelto.



Fuente: VASILIEV, KANONCHIK, MISHKINIS y RABETSKY 2000, 1049

6) Solo hay flujo de gas radial a través del lecho.

7) La resistencia de difusión de masa es pequeña.

El modelo dinámico tiene 5 componentes, 1. La ecuación de la energía; 2. El calor isotérmico de desorción; 3. La ecuación de continuidad; la ecuación de la cinética de la adsorción; 5. La relación Dubinin y Radushkevich, entre el volumen de gas adsorbido en microporos, a_{eq} , y el potencial de adsorción.

- la ecuación de energía.

$$r(\varepsilon c C_g + \rho C + \rho a C_a) \frac{\partial T}{\partial \tau} + r c v C_g \frac{\partial T}{\partial r} = \frac{\partial}{\partial r} \left(r \lambda \frac{\partial T}{\partial z} \right) + r q_{st} \rho \frac{\partial a}{\partial \tau} \quad (1)$$

Donde el calor isotérmico de desorción es:

$$q_{st} = R_g T \left[\frac{\partial \ln P}{\partial \ln T} \right]_{a=const} \quad (2)$$

- la ecuación de continuidad.

$$r \frac{\partial}{\partial \tau} (\varepsilon c + \rho a) + \frac{\partial}{\partial z} (r c v) = 0 \quad (3)$$

- la ecuación de la cinética de la adsorción.

$$\frac{\partial a}{\partial \tau} = K_{s0} \exp \left(-\frac{E}{R_g T} \right) (a_{eq} - a) \quad (4)$$

Donde $Ks_0 = 15Ds_0/ R_p^2$, Ds_0 es una constante necesaria para determinar el coeficiente de difusión de una superficie, $Dsd = Ds_0 \exp [E/ (RgT)]$.

- Ecuación de estado del Gas Dubinin y Radushkevich

$$a_{eq} = \frac{W_0}{v_a} \exp \left(-D \left[R_g T \ln \left(\left(\frac{T}{T_{cr}} \right)^2 \frac{P_{cr}}{P} \right) \right]^2 \right) \quad (5)$$

La solución se encontró para el fijado flujo de gas desde el tanque ANG.

$$2\pi \frac{d}{d\tau} \int_{\delta}^S \int_{r_0}^{r_1} (\varepsilon c + \rho a) r \, dr \, dz = -\frac{g}{N} \quad (6)$$

Con condiciones límite:

$$P|_{\tau=0} = P_0, \quad T(r, z)|_{\tau=0} = T_0(r, z) = T_{env} \quad (7)$$

$$\frac{\partial T}{\partial z} \Big|_{z=0} = 0, \quad \frac{\partial T}{\partial z} \Big|_{z=S} = 0 \quad (8)$$

$$-\lambda \frac{\partial T}{\partial r} \Big|_{r=R} = \alpha_{env} (T - T_{env})$$

$$-\lambda \frac{\partial T}{\partial r} \Big|_{r=R_0} = \frac{Q_{hp}}{2\pi R_0 SN} \quad \text{or} \quad T|_{r=R_0} = T_{hp} \quad (9)$$

Donde Q_{hp} es el flujo de calor usado para calentar el cilindro del tanque, T_{hp} es la temperatura de la pared ANG.

Para resolver el sistema de ecuaciones 1-5 con las condiciones límite 7-9 fue elegido el método de elementos finitos en red fija. El número de elementos triangulares en el área considerada fue desde 200 hasta 300. Un algoritmo de iteraciones se usó para resolver el set de ecuaciones con justificación mutua. Es necesario tener en cuenta que el gradiente de presión en el tanque ANG es pequeño (< 700 Pa) Y no hay razones para resolver la ecuación de cantidad de movimiento. El modelo simple sugerido nos da la posibilidad de obtener el rango de temperatura y de las concentraciones de gas durante el procedimiento de descarga del tanque ANG.

3.2. INSTALACION EXPERIMENTAL

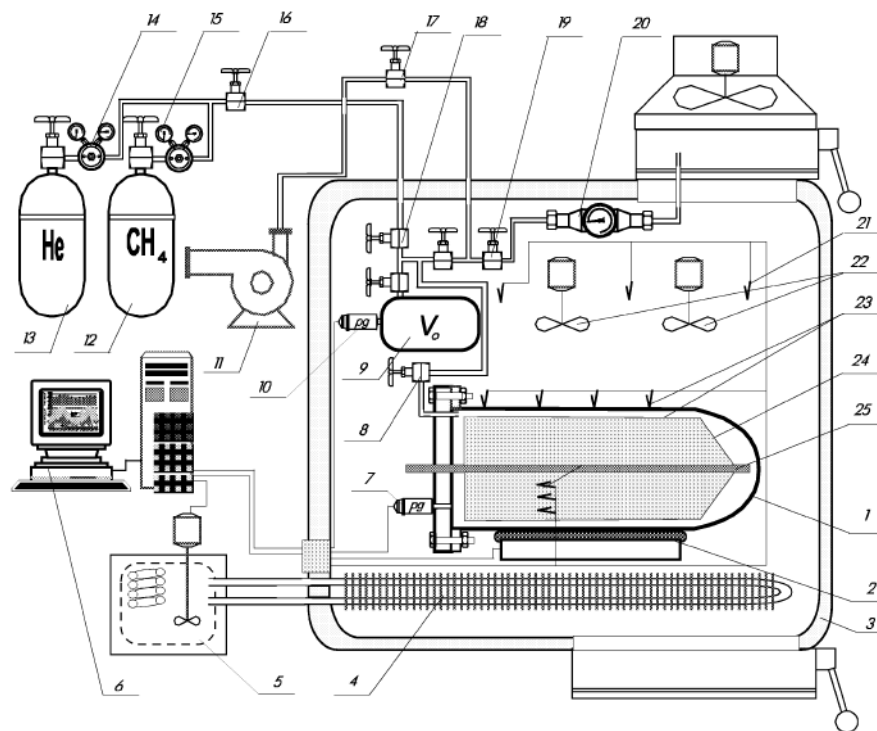
El montaje experimental se muestra en la figura 10. El análisis de las isotermas de metano en el intervalo de temperatura 0°C a 60°C e intervalo de presión de 0.1 a 5 MPa fue realizado por el control gravimétrico de la muestra (“Busofit”) durante el ciclo adsorción/desorción, el equipo cilíndrico experimental de 47 mm de diámetro interior y 540 mm de longitud fue utilizado para simular las condiciones a escala completa del experimento.

Este equipo experimental se hizo de acero inoxidable y sirve como simulador del tanque real en relación 1:50. El calentador eléctrico (más tarde se verá que era un calentador de tubo de calor) se colocó en el eje de la muestra.

Tres termopares se adjuntan a la muestra con distancia de 4 mm a través del lecho del sorbente (12,5 mm de espesor) en dirección radial. Se utilizó un sensor de presión para las mediciones de presión en la cámara experimental.

Se determinó el volumen libre de gas dentro del equipo experimental se determinó usando su tecnología. Figura 10. El helio se suministra desde la botella (13) a tanque de control calibrado (9) a través de la válvula de regulación (14). Después de este procedimiento la válvula (18) se cierra y la válvula (9) se abrió de igual manera el tanque de control (9) con el equipo experimental (1). El sensor de presión (10) fue usado para fijar la caída de presión. Se obtuvo el volumen de gas libre en el interior de la plataforma experimental utilizando la ecuación de Clapeyron-Mendeleev.

Figura 10. Configuración experimental. 1: Cilindro ANG, 2: balanza electrónica, 3: cámara de aislamiento, 4: intercambiador de calor, 5: termostato, 6: ordenador con software, 7, 10: sensores de presión, 8, 16-19: válvulas, 9: volumen calibrado, 11: bomba de vacío, 12: buque de metano, 13: buque de helio, 14, 15: reductor, 20: medidor de flujo, 21, 23: 22: termopares, ventiladores, 23: termopares, 24: cama absorbente, 25: intercambiador de calor.



Antes de los experimentos para la obtención de las isotermas de metano la muestra de fibra de carbón activado fue totalmente desorbido en la cámara de vacío, calentándolo hasta 35°C durante 5 horas. Todo el tiempo la presión dentro de la cámara fue controlada. Después de que el lecho adsorbente fue totalmente desorbido y enfriado hasta temperatura ambiente, una masa calibrada de metano se suministra a la cámara desde el tanque 12 a través de la válvula reguladora 15 y las válvulas 8, 16, 18. La temperatura dentro de la cámara 3 fue controlada mediante el intercambiador de calor 4 y el termostato 5. El ventilador 22 dentro de la cámara experimental simula la circulación de aire, su temperatura está controlada por el termopar 21. La evolución de la masa de metano se chequeo con una balanza electrónica 2, siendo la válvula 8 cerrada.

Un software especial (Delphi) se utilizó para analizar el comportamiento de la isoterma de metano durante experimentos basados en datos de temperatura (termocuplas 21 23) y presión (sensores 7 10).

El tipo de adsorbente implementado influencia fuertemente la capacidad de adsorción dinámica de metano y es un importante paso en la realización del diseño del proceso de sorción.

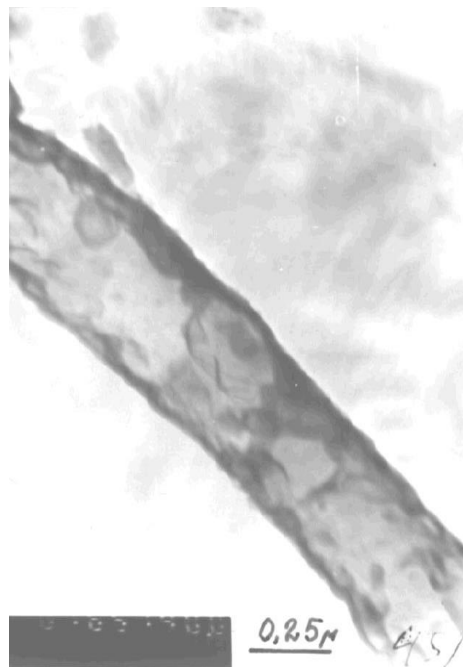
Diversas modificaciones de una fibra de carbón activado "Busofit" ("Busofit-4-055", "Busofit-055", "Busofit AYTm-055") se investigaron como adsorbentes para el almacenamiento de metano.

"Busofit" se produce a partir de celulosa pirolizado activado por vapor de agua.

Ahora está claro que los recipientes de almacenamiento ANG llenos con "Busofit" tienen algunos beneficios tales como alta capacidad de almacenamiento de metano cercana a los $130 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-3}$.

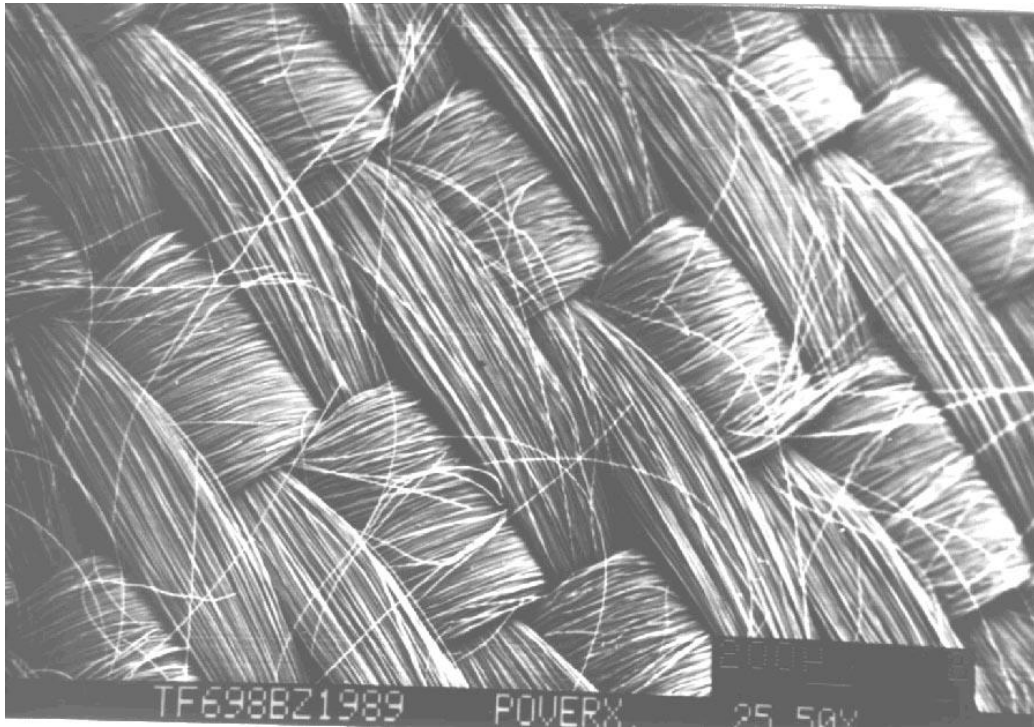
El material puede ser formado como lecho de fibras sueltas o bloques como monolíticas con aglutinante para tener una buena conductividad térmica a lo largo de los filamentos "Busofit" se puede utilizar como un sándwich compacto con tubos de calor planos aplicados como sistemas de control térmico. Este puede ser considerado como un adsorbente microporoso con diámetro de poro típico cercano a 1-2 nm (figuras 11, 12, 13) y, al mismo tiempo como un material con buena permeabilidad a los gases. La distribución de microporos se lleva a cabo principalmente en la superficie del filamento de carbono. Para minimizar el espacio vacío y aumentar la capacidad del adsorbente las fibras de carbón activas tienen que ser comprimidas junto con un aglutinante. Hoy en día se lleva a cabo un programa para examinar los parámetros de una fibra de carbón activado para optimizar tanto la absorción de masa de metano y la densidad de carbono. "Busofit" es un adsorbente universal que es eficaz para adsorber diferentes gases (H₂, N₂, O₂, CH₄, NH₃, etc.). "Busofit" tiene ventajas tales como:

Figura 11. Fibra de carbón activado "Busofit AYTM-055". Imagen ampliada 50 000 veces



Fuente: VASILIEV, KANONCHIK, MISHKINIS y RABETSKY 2000, 1050

Figura 12. Fibra de carbón activado “Busofit AYTМ-055”



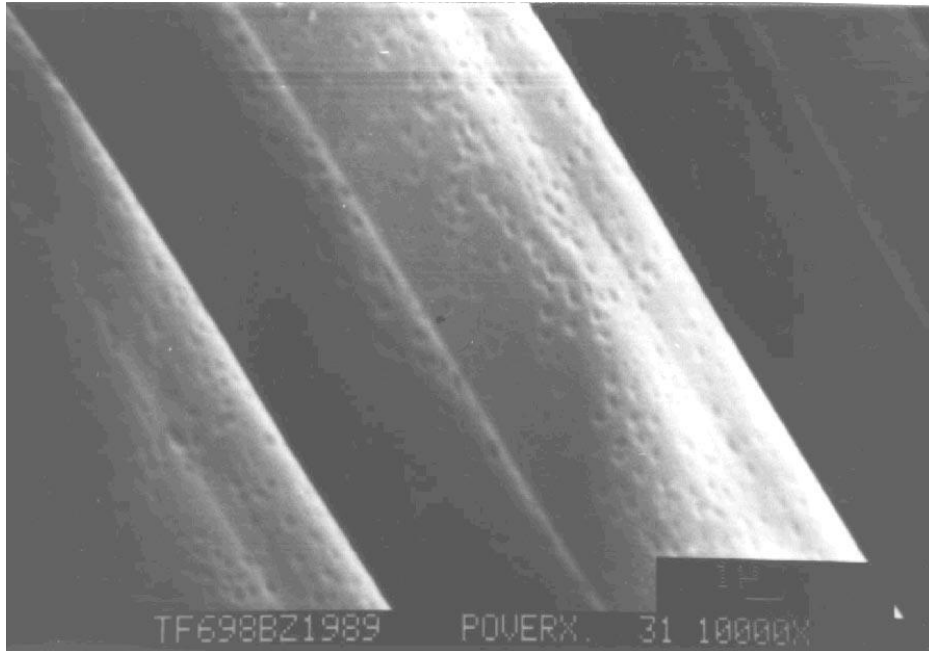
Fuente: VASILIEV, kanonchik, mishkinis y rabetsky 2000, 1050

- Alta tasa de adsorción y desorción.
- Distribución de superficie de poro (0.6 a 1.6 nm).
- Pequeño número de macroporos (100-200 nm, con superficie específica 0,5-2 m²/g)
- Pequeño número de meso poros con superficie específica 50m²/g.

El volumen total V , asociado con un carbón activo adsorbente puede ser dividido en sus componentes:

$$V = V_C + V_\mu + V_{void} \quad (10)$$

Figura 13. Fibra de carbón activado “Busofit AYTМ-055”. Imagen ampliada 10000 veces.



Fuente: Tomado de VASILIEV, KANONCHIK, MISHKINIS y RABETSKY 2000, 1052

Donde V_C es el volumen de los átomos de carbono de los cuales el adsorbente está compuesto, V_μ es el volumen de microporos, V_v volumen de los meso-macroporos, V_{void} espacio dentro del tanque libre de lecho adsorbente.

Este último puede ser eliminado haciendo un bloque sólido de adsorbente (comprimido con aglutinante).

La ANG avanzada necesita tener el volumen de microporos cerca del 50%, carbono sólido cerca del 40% y el volumen de meso-macroporos cercano al 10%. Cuando los tanques más grandes con tasa rápida de adsorción/desorción necesitan ser usados, los problemas de transporte de gas son importantes. La

densidad de empaquetamiento que es mayor a 0.6 g/ml que es óptima para los tanques pequeños es difícil de lograr en tanques grandes.

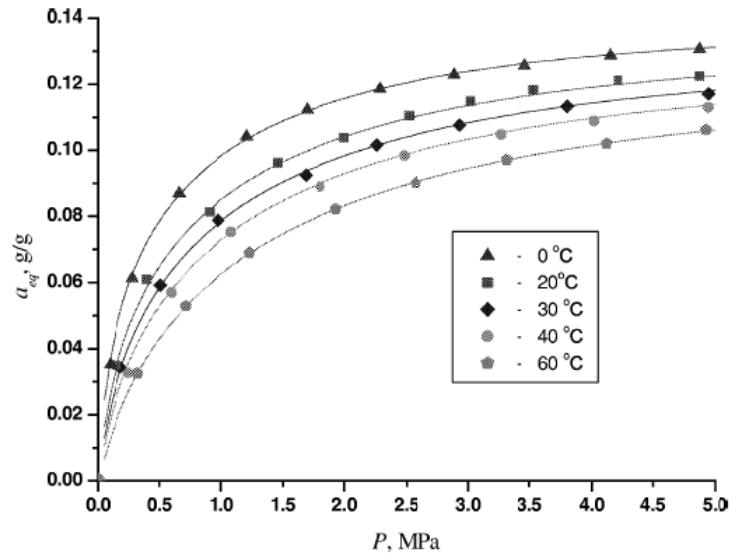
La evolución de las isothermas de metano durante el ciclo de adsorción/desorción de "Busofit" se muestra en la figura 14.

La capacidad de adsorción dinámica y total para tres tipos diferentes de "Busofits" se muestra en la tabla I. Basado en estos datos se puede concluir que "Busofit" es competitivo a los mejores carbones activos con capacidad de adsorción de metano entre 113-135 Kg/Kg a 273 K. Es posible con "Busofit" tener total desorción a temperatura ambiente (sólo el 15% del metano se queda en el lecho absorbente).

El montaje experimental se utilizó para comparar los datos de modelos numéricos y los datos experimentales para "Busofit" y otros lechos absorbentes.

El recipiente de ANG (7 cilindros) con un volumen total de 43 dm³ se puso a prueba. Los cálculos se realizaron para un cilindro con volumen 6,14 dm³. Este buque ANG se llenó de una fibra de carbón activo "Busofit-AYTM", que tiene en su mayoría microporos. Para observar la estructura de filamentos Busofit nos es necesario utilizar un microscopio electrónico de barrido de alta resolución (figuras 11,12 y 13).

Figura 14. Fibra de carbón activo “Busofit AYTM-055”. Isotermas de adsorción de metano: datos experimentales, puntos; datos calculados con la ecuación Dubinin–Radushkevich, líneas



Fuente: Tomado de VASILIEV, KANONCHIK, MISHKINIS y RABETSKY 2000, 1052.

Tabla 1. Capacidad de adsorción de metano para tres tipos diferentes de fibras de carbón activado “Busofit”.

Muestras	$S, m^2 \cdot g^{-1}$	$a_{max}, g \cdot g^{-1}$	$a_{cyc}, g \cdot g^{-1}$
"Busofit TM-4-055"	1400	0.113	0.098
"Busofit AYTM-055"	1560	0.119	0.105
"Busofit TM-055"	1510	0.115	0.101

Fuente: e VASILIEV, KANONCHIK, MISHKINIS y RABETSKY 2000, 1052).

La temperatura inicial del recipiente era igual a la temperatura ambiente $T_{env} = 285$ K, el tanque no fue calentado ($Q_{hp} = 0W$), la presión inicial dentro del recipiente era de 3,5 MPa, la presión final dentro del recipiente fue de 0,3MPa. El coeficiente de transferencia de calor ($\alpha_{env} = 0 W \cdot m^{-2} \cdot K^{-1}$) en la superficie exterior del vaso se asumió como cero.

Los coeficientes empíricos de las ecuaciones 1-5 fueron asumidos como

$$W_0 = 0.501 \text{ cm}^3 \cdot g^{-1} \quad (11)$$

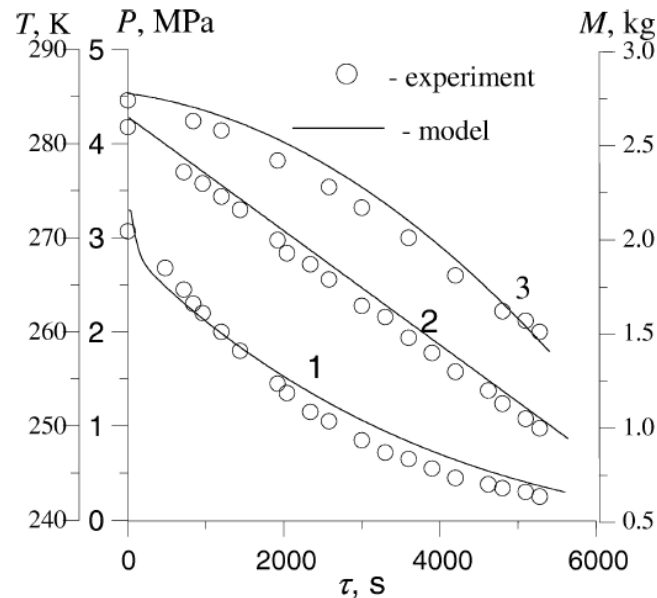
$$D = \frac{1.93 \cdot 10^{-6}}{R_g^2} K^{-2} \quad (12)$$

$$\frac{E}{R_g} = 890 K^{-1} \quad (13)$$

$$K_{s0} = 7.35 \cdot 10^{-2} s^{-1} \quad (14)$$

Durante los experimentos en tanques ANG aislados (condiciones adiabáticas) fue descargado con una tasa constante de gas 25 dm³/min. La caída de temperatura fue verificada dentro del lecho adsorbente debido al disipador de calor (calor de desorción) paso de 285 a 260 K. los datos experimentales de la presión, capacidad de adsorción y evolución de la temperatura durante la descarga de tanques ANG se compararon con los datos de análisis numérico (figura 14). Siguiendo la constante de velocidad de liberación de metano curva 2 durante 1,5 h de consumo de gas, la masa de gas se redujo de 2,5 a 1,0 Kg.

Figura 15. Evolución de la Presión P (1), Masa de metano M (2), y temperatura T (3) dentro de un tanque cilíndrico de ANG durante su descarga. $T_{amb} = 285 \text{ K}$.



Fuente: VASILIEV, KANONCHIK, MISHKINIS y RABETSKY 2000, 1053.

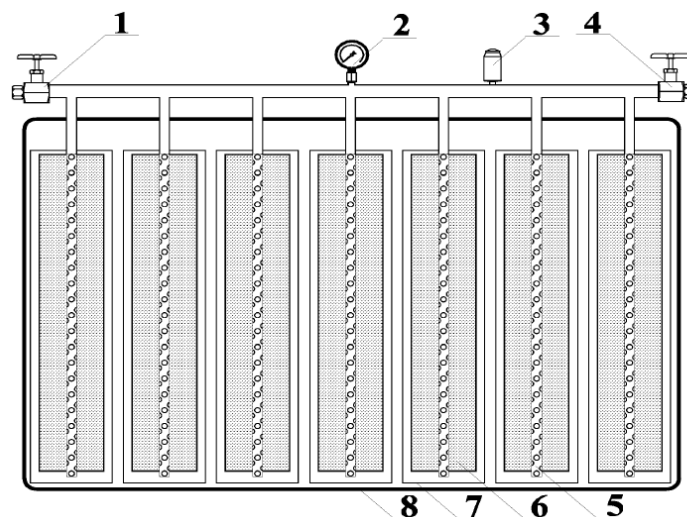
Existe un consenso suficiente para “Busofit” entre los datos experimentales y los datos de análisis numérico durante el procedimiento de desorción, para la evolución de la presión (curva 1), disminución de la capacidad de adsorción (curva 2), y la evaluación de la temperatura (curva 3). Es importante señalar que “Busofit” “puede considerarse un sorbente rápido debido a su capacidad de adsorber moléculas de metano principalmente en su superficie. Las fibras “Busofit” tienen máxima adsorción y capacidad de adsorción dinámica cercanas una de la otra (Tabla 1). Por ejemplo para la capacidad máxima de adsorción “Busofit AYTМ-055” es 0,119 Kg/Kg esto significa que 1 Kg de carbono solido adsorbe 119 g de metano a temperatura ambiente. Capacidad dinámica de adsorción de este sorbente es 0,105 Kg/Kg ello significa que 1kg de Carbono solido durante los ciclos adsorción/desorción adsorbe y desorbe 105 g de metano. La superficie específica libre para adsorción de “Busofit” es igual $S = 1\,560 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$.

Como se muestra en la figura 11. "Busofit " tiene una distribución regular de poro uniforme sobre la superficie de los filamentos. Las fibras de carbono pueden estar orientadas en la dirección del flujo de calor, para un caso tal, su conductividad térmica efectiva debe ser alta. Todos los datos (tabla I) se obtienen a temperatura ambiente (20 C).

El mismo procedimiento de carga/descarga de metano realizado a condiciones adiabáticas redujo la capacidad de adsorción dinámica de "Busofit" en un 38%. El principal inconveniente de " Busofit " por ahora es su costo. Carbones activos convencionales hechas de huesos de melocotón o cáscara de coco tienen por lo menos dos veces menor costo. Por lo tanto,

Algunos experimentos se realizaron con unas bolitas de carbón activo " 207C".

Figura 16. 7. Tanque ANG cilíndrico con gas radial y transferencia de energía. 1: válvula para carga de gas, 2: manómetro, 3: válvula, 4: válvula conjunta para el suministro de gas al motor del coche, 5: tubo perforado para la distribución de gas radial, 6: lecho adsorbente, 7, 8: tanque ANG



Fuente: Tomado de VASILIEV, KANONCHIK, MISHKINIS y RABETSKY 2000, 1053.

Tabla 2. Parámetros del tanque ANG.

Parámetros	Valor
Longitud tanque ANG, mm	1565
Ancho del tanque ANG, mm	758
Altura del tanque ANG, mm	140
Numero de cilindros	7
Volumen del tanque ANG, L	43
Masa del tanque ANG, Kg	31.9
Longitud del cilindro, mm	1475
Diámetro externo del cilindro, mm	76
Diámetro interno del cilindro, mm	73
Masa del lecho sorbente(carbón activo "207C"),Kg	20.55
Densidad volumétrica de almacenamiento de gas del lecho sorbente, nm ³ .m ⁻³	80-100
Volumen de gas total en el tanque ANG, nm ³	3,9
Temperatura del tanque ANG, °C	(-40)-(+40)
Presión del tanque ANG, MPa	(3)-(4)

Fuente: Tomado de VASILIEV, KANONCHIK, MISHKINIS y RABETSKY 2000, 1053.

También se realizaron Estos experimentos utilizando 7 tanques cilíndricos de ANG hechos de acero inoxidable, Los cilindros se llenan con gránulos de carbono. Cada cilindro tiene un tubo perforado de distribución de gas, dispuesto a lo largo su eje y se aseguró el movimiento del flujo de gas radial a través del lecho sorbente (figura 16).

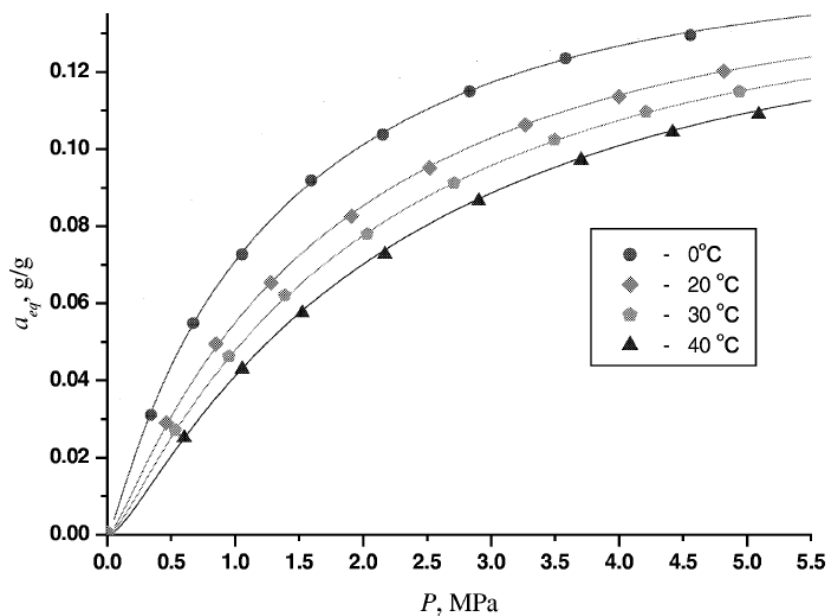
El montaje experimental tiene una válvula 1 para el suministro de gas, medidor de presión 2 para el control de la presión durante el experimento, válvulas 3, 4 de apertura segura y para el suministro del gas al motor del coche. Cada cilindro tiene su lecho adsorbente 6 y el tubo de distribución de gas 5. Los resultados de los experimentos se resumen en la tabla II.

Tenemos que tener en cuenta que las isotermas de metano para los pellets de carbón activo "207C" son similares a las isotermas "Busofit" (Figura 14). La

diferencia más importante está en su tasa de adsorción. La tasa de adsorción "Busofit" es varias veces mayor y el ciclo de adsorción/desorción para "Busofit" podría ser más corto. "Busofit" como material de fibra de carbono activado tiene poros de pequeño diámetro y el enfoque de Dubinin es bien adaptado y permite vincular sencillamente las propiedades físicas de la fibra de carbono activado a la capacidad de adsorción de metano del material. Hoy por hoy podemos contar con varios cientos de carbones activados.

El tipo de lecho absorbente influye fuertemente en la capacidad de absorción. La elección de un carbón activado adaptado es un importante paso en el diseño de tanques ANG. "Busofit" es uno de carbones activos más avanzados para tanques ANG modernos.

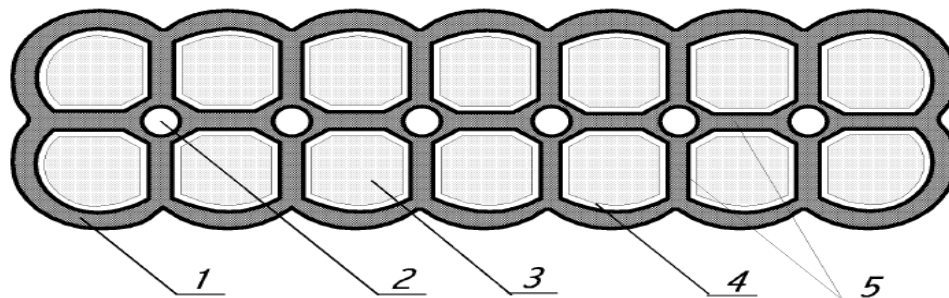
Figura 17. Carbón activado "207C". Isotermas de adsorción de metano: datos experimentales, puntos; datos calculados con la ecuación de Dubinin-Radushkevich, líneas.



Fuente: Tomado de VASILIEV, KANONCHIK, MISHKINIS y RABETSKY 2000, 1054.

El siguiente paso importante se relaciona con el control térmico del tanque ANG. En nuestros experimentos se utilizaron intercambiadores de calor de tubo de calor para mejorar la transferencia de calor entre el lecho de sorbente y los alrededores, o entre el lecho de sorbente y el calentador. Un avanzado tanque ANG con 14 cilindros se muestra en la figura 18, para el almacenamiento y el transporte de metano, está hecho de un perfil de aluminio, producido por el proceso de extrusión con matriz de seis tubos de calor con aletas en el interior. Las aletas 5 se utilizan para calentar el lecho de sorbente 3 durante el tiempo de descarga. Este intercambiador de calor de tubo de calor se utiliza para enfriar lecho de sorbente durante la carga del recipiente con metano. Canales de gas 4 garantizan la eficiente salida del gas durante el tiempo de servicio. Tubos de calor 2 tienen un buen contacto térmico con un tubo de escape de gases de combustión, o para ser suministrados con un calentador eléctrico. Discos monolíticos "Busofit" se insertan en los cilindros de ANG y proveen un buen contacto térmico con tubos de calor con aletas. Tales discos tienen una alta conductividad térmica efectiva en la dirección radial para disminuir la caída de temperatura durante la liberación de gas desde un lecho adsorbente.

Figura 18. 14 tanques cilíndricos para el almacenamiento de metano, sección transversal. 1: tanque enchaquetado, 2: elementos de calentamiento (tubos de calor), 3: lecho adsorbente, 4: canales de gas, 5: aletas de metal para calentar / enfriar una cama adsorbente; Error! Marcador no definido..



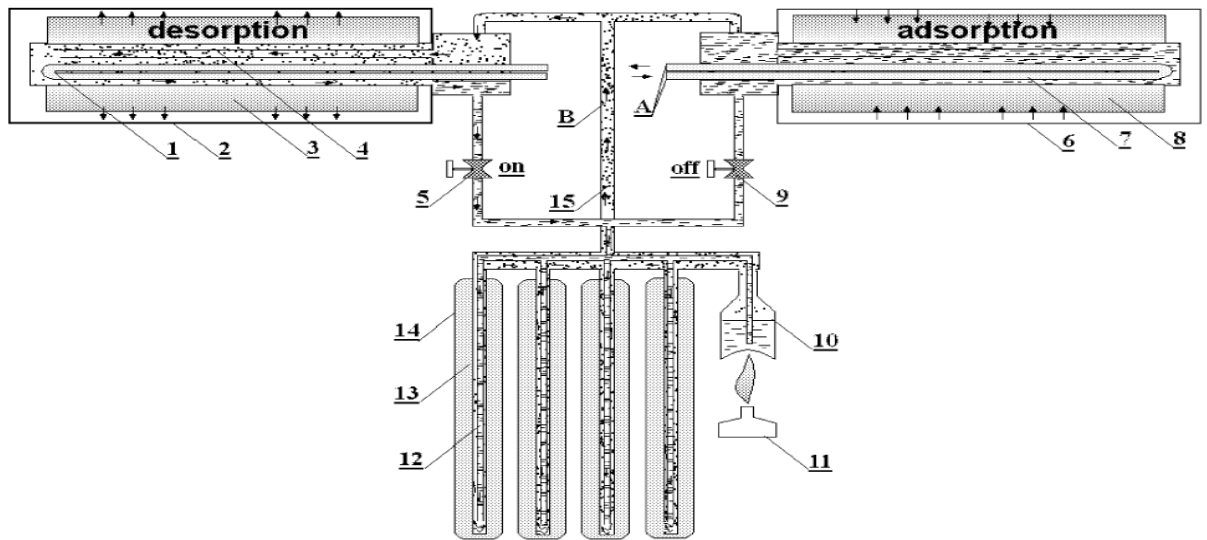
Fuente: Tomado de VASILIEV, KANONCHIK, MISHKINIS y RABETSKY 2000, 1054.

3.3. TANQUES ANG PARA BOMBAS DE CALOR Y REFRIGERADORES

Otra alternativa a la aplicación de tanques ANG son las bombas de calor a gas. Ellas ofrecen muchos beneficios a los consumidores, servicios públicos y el medio ambiente regional y mundial. La fuente autónoma de energía en forma de un recipiente ANG con su forma no-cilíndrica conveniente es un sistema único para máquinas de sorción sólido a gas, especialmente para vehículos. Hay una similitud directa entre el tanque ANG y el adsorbedor de sorción de sólidos de dicha máquina. Ambos necesitan ser calentados durante el ciclo de desorción y se enfría durante ciclo de adsorción. La diferencia está en el tiempo de este ciclo. Para los tanques ANG este tiempo es largo (unas horas) y para las máquinas de sorción de sólidos este ciclo es corto (algunos minutos). El tanque ANG durante su descarga podría considerarse como un disipador de calor para la máquina de sorción de sólidos (algo así como la superficie del condensador) para aumentar su COP. Un buen contacto térmico entre el tanque ANG y la máquina de sorción de sólidos es esencial y puede ser garantizado por los intercambiadores de calor de tubos de calor. Un ejemplo es el tanque ANG como una fuente de gas para un quemador de gas por infrarrojos. Vasiliev et al (2000)

Este quemador de gas se utiliza como un sistema de calefacción para una bomba de calor de sorción de sólidos (figura 19).

Figura 19. Bomba de calor alternativa solar/ gas, Sistema de calentamiento/enfriamiento. 1, 7: intercambiador de calor de agua, 2, 6: adsorbentes, 3, 8: lecho adsorbente, 4: canal de vapor dentro del condensador del equipo de transferencia de calor de 2 fases, 5, 9: válvulas, 10, 13: calderas de agua, 11: calentador de gas, 12: canal de líquido, 14: tubo colector de vacío, 15: tubo de calor; A: agua, B: vapor



Fuente: VASILIEV, KANONCHIK, MISHKINIS y RABETSKY 2000, 1055.

4. ALMACENAMIENTO DE GAS NATURAL EN CARBONES ACTIVADOS

Los carbones activados (CAs) presentan unas de las porosidades y áreas superficiales más elevadas conocidas en sólidos, lo que les confiere una capacidad de adsorción excepcional. Además, los CAs tienen otras dos características muy relevantes, que hacen que sea uno de los adsorbentes más versátiles: la posibilidad de recuperar el adsorbato y la posibilidad de regenerar el CA.

Se estima que la producción mundial de CAs es alrededor de 390.000 toneladas/año, siendo Estados Unidos y Europa los principales productores. Existen aplicaciones muy diversas de los CAs, tanto en fase líquida como en fase gas. Dependiendo de la aplicación final, el tipo de porosidad (distribución de tamaño de poro, volumen de porosidad) y la química superficial requerida en los CAs es distinta. Por otro lado, según la aplicación específica, se necesita que el CA se prepare en diferentes formas, tales como polvo, granular, “pellets”, monolitos, fibras, telas y otros.

Las aplicaciones en fase líquida constituyen alrededor del 80% del uso total de CAs, siendo el tratamiento de aguas potables y residuales la aplicación más conocida y en la que más se demanda este tipo de materiales (45%). Otras aplicaciones en fase líquida incluyen la decoloración de azúcar y bebidas edulcoradas (20%), purificación de alimentos, especialmente bebidas, limpieza en seco, etc. Dado que la adsorción tiene lugar en fase líquida, ésta transcurre más lentamente que en fase gas, por lo que es común el empleo de CAs en polvo o, si son granulares, aquellos que tengan una estructura porosa con una proporción mayor de mesoporos (diámetro de poro entre 2 y 50 nm) y macroporos (> 50 nm), para permitir la difusión rápida de los líquidos hacia los poros más pequeños, donde tiene lugar la mayor parte de la adsorción.

Por otro lado, las aplicaciones en fase gas constituyen alrededor del 20% del uso global de CAs. Las principales aplicaciones en fase gas son la recuperación de vapores de gasolina de los automóviles (para evitar su emisión a la atmósfera), la retención de gases contaminantes industriales, tóxicos o causantes de malos olores, sistemas de aire acondicionado, máscaras de gas, soporte de catalizadores, etc. Los CAs utilizados en aplicaciones en fase gas presentan normalmente una microporosidad (tamaño de poro < 2 nm) muy desarrollada, con el fin de proporcionar una elevada capacidad de adsorción y selectividad para gases y vapores orgánicos.

En adelante se describe una de las aplicaciones en fase gas de los CAs en las que el grupo de investigación de “Materiales Carbonosos y Medio Ambiente” de la Universidad de Alicante viene trabajando durante los últimos años, dentro del área de almacenamiento de gases y energía eléctrica, y se mencionan otras aplicaciones en las que también se está trabajando en la actualidad.

El gas natural es una fuente de energía versátil que puede ser utilizada en ámbitos muy variados. La producción de calefacción y la generación de electricidad son sus principales usos en la actualidad.

El gas natural es el combustible fósil con menor impacto medioambiental de todos los utilizados, por lo que además de los usos más comunes mencionados, se podría incrementar su empleo en el sector del transporte. El uso del gas natural como combustible para automóviles presenta, además de esta ventaja medioambiental, otras considerables frente a otros combustibles. Entre estas ventajas cabe destacar que el coste de mantenimiento de los vehículos es más bajo, y que el precio del gas natural comparado con la gasolina es menor. Sin embargo, su densidad energética por unidad de volumen a temperatura ambiente, es baja (1 litro de gas natural (CNTP) produce 0,04 MJ en la combustión, mientras que 1 litro de gasolina proporciona 34,8 MJ). Consecuentemente, a presión

atmosférica, el gas natural no resulta un combustible atractivo para vehículos, ya que daría un kilometraje de conducción muy limitado, se podría incrementar su empleo en el sector del transporte.

En la Tabla 3 se resumen las posibilidades de almacenar metano que se han comentado, en función de la temperatura y de la presión utilizada.

Tabla 3. Condiciones y propiedades de los distintos métodos de almacenamiento de metano.

	T (K)	P (MPa)	Densidad (g/cm³)	Densidad relativa
GNL	113	0.1	0.4	600
GNC	298	20	0.15	230
GNC	298	3.5	0.0234	36
GNA	298	3.5	0.13	200
Gas	298	0.1	0.0065	1

Fuente: LOZANO, D. Almacenamiento de gas natural en carbones activados; En Grupo español carbón.[en línea] [citado 10 de diciembre de 2015] Disponible en; http://www.gecarbon.org/Boletines/articulos/boletinGEC_002_art.1.pdf

Desde un punto de vista aplicado, el parámetro más importante en la evaluación de un sistema de almacenamiento de gas natural adsorbido (GNA) es, lógicamente, la cantidad de gas utilizable, es decir, la cantidad de gas que se libera del tanque. Con el fin de evaluar el comportamiento de un adsorbente para GNA, se ha definido un parámetro, que denominamos “volumen de metano liberado”. Este parámetro corresponde a la cantidad de gas por unidad de volumen de depósito que es liberada por el adsorbente, a temperatura ambiente, cuando la presión de almacenamiento se reduce a presión atmosférica.

Hace unos años, Atlanta Gas Light Adsorbent Research Group (AGLARG) sugirió un valor de cantidad de volumen de metano liberado de 150 V/V a 3,5 MPa y temperatura ambiente, como valor a partir del cual la utilización del GNA en los vehículos es viable económicamente. El objetivo general en esta aplicación es conseguir que la densidad de la fase adsorbida sea máxima, con el fin de almacenar un volumen de gas por unidad de volumen de depósito (V/V) máximo, y así poder obtener un elevado volumen de metano liberado. Los estudios realizados sobre el tema han permitido concluir que los requisitos de un adsorbente que se va a utilizar para vehículos de GNA, son:

- (i) capacidad de adsorción alta;
- (ii) velocidad de adsorción/ desorción alta;
- (iii) ser predominantemente microporoso, con poros de tamaño próximo a 0,8 nm (espacio que ocupan dos moléculas de metano) con el fin de maximizar la cantidad de metano liberado a presión atmosférica;
- (iv) tener densidad de empaquetamiento elevada, para asegurar que la capacidad de almacenamiento y la densidad energética, por unidad de volumen, sean altas;
- (v) tener bajo calor de adsorción con el fin de minimizar los cambios de temperatura en el depósito durante los procesos de adsorción y desorción;
- (vi) ser altamente hidrofóbico y,
- (vii) ser económico, tanto en el material de partida seleccionado (abundante y barato) como en el proceso usado para su preparación (proceso sencillo).

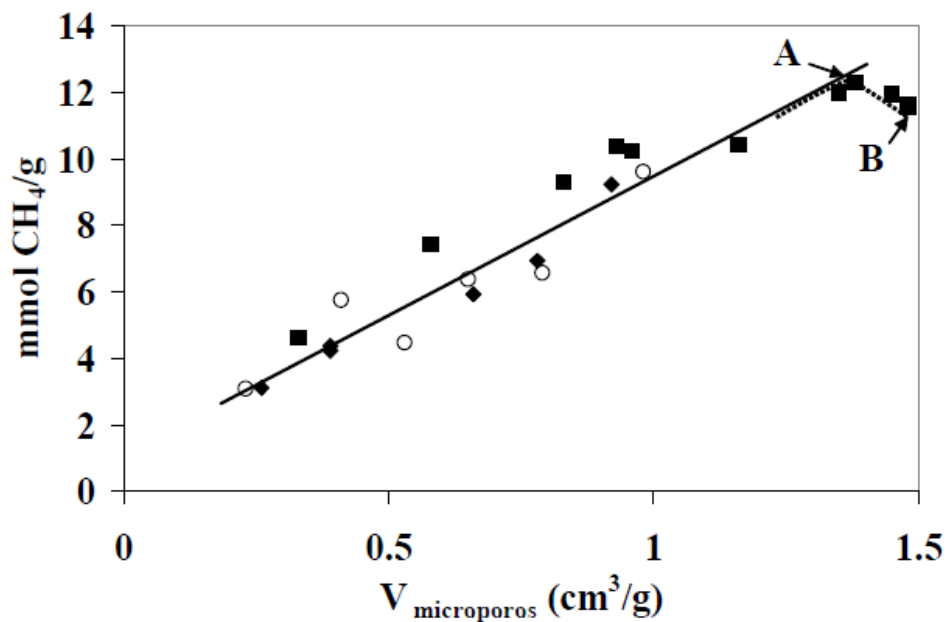
En la bibliografía se puede ver que la mayoría de investigaciones se han llevado a cabo utilizando fundamentalmente dos tipos de materiales microporosos: zeolitas y carbones activados, aunque también se han estudiado otros tipos de adsorbentes, tales como geles orgánicos. Se ha comprobado que las zeolitas tienen densidades de empaquetamiento relativamente altas (comparadas con los carbones activados), aunque esto se consigue a costa de tener un volumen de microporos insuficiente para esta aplicación. Además, las zeolitas son extremadamente hidrófilas, lo que hace que puedan perder su capacidad de adsorción de metano con el tiempo, debido a la adsorción preferente del vapor de agua. Por otro lado, se ha mostrado que los carbones activados son adsorbentes muy buenos, que permiten mejorar las densidades energéticas de GNA y, por lo tanto, a las capacidades de almacenamiento máximas.

Un estudio sistemático utilizando diversos materiales carbonosos (fibras de carbón activadas (FCAs) preparadas a partir de distintos precursores y con diferentes agentes activantes, carbones activados química y físicamente obtenidos a partir de diferentes precursores, carbones activados comerciales, y otros) ha permitido llevar a cabo una comparación entre el comportamiento de dichos materiales en el almacenamiento de metano. A modo de resumen, la Figura 20 contiene la capacidad de adsorción gravimétrica de metano frente al volumen de microporos de los distintos materiales. Se observa que la capacidad de adsorción de metano de un adsorbente aumenta prácticamente de forma lineal con su volumen de microporos, independientemente del material de partida y método de preparación utilizado. Sin embargo, para materiales carbonosos con volúmenes de microporos muy elevados (mayor de 1,3 cm³/g, aproximadamente), la capacidad de adsorción de metano es menor de lo esperada según dicha relación lineal. Así, por ejemplo, el CA A presenta una capacidad de adsorción de metano superior a la del CA B, a pesar de que éste último tiene un mayor volumen de microporos. Este comportamiento se puede explicar analizando las distribuciones de tamaños de porosidad (DTPs) de los distintos CAs. La Figura 21 presenta las DTPs de los dos

CAs, observándose que el CA B presenta una DTP más amplia que el CA A. La existencia de una proporción elevada de poros con el tamaño óptimo para la adsorción de metano, hace que el metano se adsorba con una densidad más elevada, aumentando así la capacidad de adsorción. Estos resultados ponen de manifiesto la importancia de la DTP en la capacidad de adsorción de metano. Por tanto, la cantidad de metano que puede adsorber el carbón activado, así como la densidad de metano en los microporos, están claramente relacionadas con el volumen de microporos y la distribución de tamaños de la porosidad.

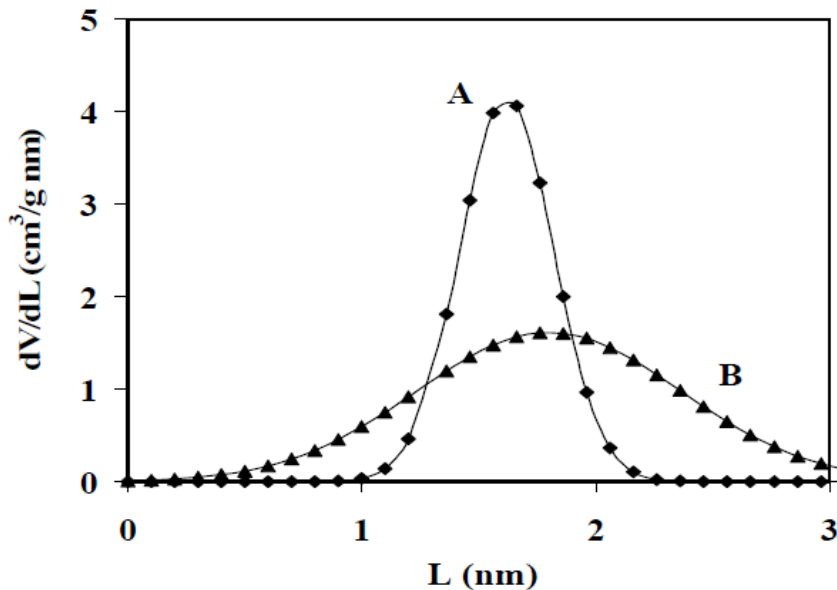
Este estudio de distintos materiales carbonosos ha permitido preparar CAs en polvo con una capacidad volumétrica de adsorción de metano de 166 V/V y un volumen de metano liberado de 145 V/V.

Figura 20. Capacidad de adsorción de metano gravimétrica frente al volumen de microporos para diversos CAs y FCAs.



Fuente: LOZANO, D. Almacenamiento de gas natural en carbones activados; En Grupo español carbón).[en línea] [citado 05 de mayo de 2016] Disponible en: http://www.gecarbon.org/Boletines/articulos/boletinGEC_002_art.1.pdf

Figura 21. Distribución de tamaño de la porosidad para dos CAs con volumen de microporos muy elevados



Fuente: LOZANO, D. Almacenamiento de gas natural en carbones activados; En Grupo español carbón).[en línea] [citado 05 de enero de 2016] Disponible en: http://www.gecarbon.org/Boletines/articulos/boletinGEC_002_art.1.pdf

Además de estos dos parámetros, otro parámetro que resulta clave para esta aplicación es la densidad del adsorbente. Uno de los objetivos principales en esta área de investigación es aumentar al máximo la densidad del adsorbente, minimizando los espacios que no son útiles en el almacenamiento de metano (meso- y macroporosidad y los espacios interarticulares), donde la adsorción de metano no es importante, manteniendo el volumen de microporos elevado.

La reducción de dichos espacios requiere un proceso de compactación adecuado. Esta compactación se puede llevar a cabo usando mezclas de granos de distinto tamaño, comprimiendo uniaxialmente los polvos (con o sin aditivos), o preparando monolitos compactos utilizando aglomerantes. Según se ha puesto de relieve en

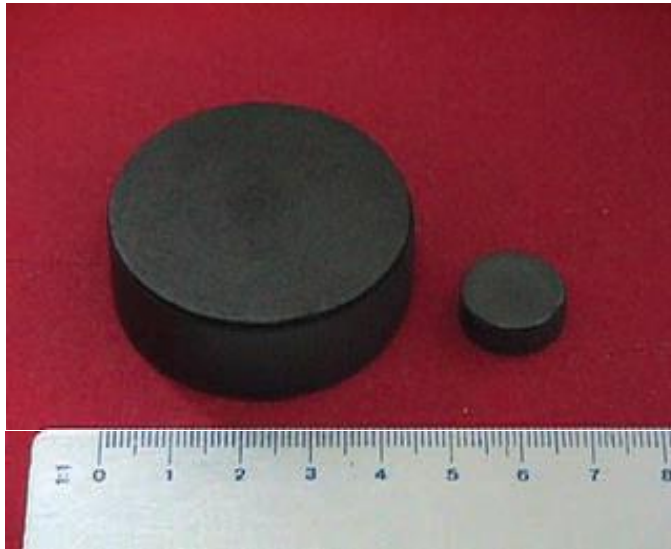
diversos estudios, esta última opción, la preparación de monolitos de carbón activado (MCAs), es una forma de reducir el espacio interarticular, maximizando la densidad del material. Además, dichos monolitos son piezas cilíndricas que permiten ser empaquetadas uniformemente, con el consiguiente aprovechamiento del depósito. Otra ventaja de la producción de carbones activados en monolitos es que son piezas duras, resistentes a la fricción y que pueden ser fácilmente manipuladas.

Como se ha mencionado, los monolitos se pueden preparar utilizando un aglomerante, el cual es un compuesto o mezcla de compuestos químicos, que ayuda a mantener unidas todas las partículas del carbón. Para esta aplicación específica, el aglomerante debe tener ciertas propiedades:

- (i) debe producir monolitos con propiedades mecánicas buenas utilizando la menor relación aglomerante/carbón activado posible, con el fin de no disminuir la capacidad de almacenamiento de metano y
- (ii) su pirolisis no debe producir un bloqueo de la porosidad del carbón activado. Esta última característica del aglomerante es muy importante, ya que el objetivo de su utilización es aumentar la densidad de empaquetamiento, mientras se mantiene un volumen de microporos lo más elevado posible.

La Figura 22 contiene una fotografía de dos MCAs con distintas dimensiones preparados a partir de un carbón activado químicamente y utilizando un aglomerante comercial. Estos MCAs presentan una capacidad volumétrica de adsorción de metano de 140 V/V y un volumen de metano liberado de 126 V/V. La disminución de capacidad de almacenamiento de los monolitos respecto al CA en polvo es esperable debido a la existencia del aglomerante, el cual no presenta prácticamente capacidad de adsorción.

Figura 22. Monolitos de carbón activados (MCA) preparados a partir de un carbón activado químicamente y de un aglomerante comercial



Fuente: LOZANO, D. Almacenamiento de gas natural en carbones activados; En Grupo español carbón) [en línea] [citado 10 de noviembre de 2015] Disponible en: http://www.gecarbon.org/Boletines/articulos/boletinGEC_002_art.1.pdf

Todo lo presentado en este artículo, así como la mayoría de estudios publicados sobre GNA, se centra en su uso como combustible de vehículos. Sin embargo, el sistema de almacenamiento de GNA puede también resultar interesante para el almacenamiento en gran escala y para el transporte de metano y gas natural. Las aplicaciones más previsibles actualmente son el almacenamiento de gas para las variaciones de carga diurnas, y su transporte entre lugares donde la instalación de una conducción de gas no es económicamente factible. Almacenamiento de gas natural en carbones activados El estudio realizado en nuestro grupo de investigación en la optimización de las propiedades de carbones para el almacenamiento de gas natural, ha abierto las puertas a la utilización de estos materiales en otras aplicaciones más específicas, como es el caso de los compresores de adsorción para dispositivos espaciales, el almacenamiento de hidrógeno o el desarrollo de supercondensadores.

A modo de ejemplo, se mencionan algunos aspectos de una de las aplicaciones menos extendida de los CAs, los compresores de adsorción para dispositivos criogénicos espaciales. Actualmente hay un proyecto de la Agencia Espacial Europea (ESA) para la Misión Darwin: “Desarrollo de un sistema de refrigeración a 4K basado en adsorción”. La Misión Darwin es un Interferómetro de Infrarrojo espacial que combina 6 telescopios (1.5 metros) en configuración hexagonal que redirigen los haces a un dispositivo central. Este dispositivo central dispone de un sistema de refrigeración para enfriar la cámara de infrarrojo, el cual no debe generar ninguna vibración. Una de las mejores opciones como sistema de enfriamiento es un sistema de refrigeración que utiliza un compresor de adsorción, puesto que no tiene partes móviles, resultando, por tanto, un sistema sin vibraciones.

La optimización del compresor de adsorción resulta un proceso crítico en el desarrollo de dicho sistema de refrigeración. En este sentido, la preparación de CAs con las propiedades adecuadas para ser introducidos en las celdas de adsorción y obtener el mejor funcionamiento del sistema global, es una parte importante del proyecto. Lozano, (2000).

5. DESARROLLO DE ADSORBENTES DE BAJO COSTO Y SU ESTUDIO EN EL ALMACENAMIENTO DE METANO

Los carbones activados se caracterizan por tener una estructura porosa y una superficie interna elevada, lo que les proporciona buenas propiedades de adsorción, siendo adsorbentes muy versátiles. En la mayoría de los casos se preparan por tratamiento térmico con gases oxidantes de precursores carbonizados, activación física, o por carbonización de materiales carbonosos mezclados con productos químicos deshidratantes en las condiciones adecuadas para que desarrollen porosidad, activación química. En este último caso, la temperatura utilizada suele ser más baja que en el proceso de activación física. En ambos métodos está involucrado un proceso de pirólisis, tratamiento térmico en presencia de un gas inerte, donde el precursor, compuesto fundamentalmente por C, H y O, se descompone en función de la temperatura en H₂O, CO₂, CO y una gran variedad de compuestos ricos en hidrógeno y carbono, quedando como remanente un sólido enriquecido en carbono aromático, en cual adopta una estructura típica de carbono no-grafitizable.

Los precursores del CA son materiales que se enriquecen en carbono durante el tratamiento térmico, los más comunes son del tipo celulósico y lignocelulósico, como madera, huesos y cáscaras de frutas. En la región de Cuyo existen varias fuentes de este tipo de materia prima, donde nuestro interés es aprovechar lo que es considerado “residuo” y que generalmente es de bajo costo, dándole un importante valor añadido. En particular en este trabajo se utiliza el residuo final de la producción del aceite de oliva, denominado lex de oliva.

En la activación química, el método más simple de preparación, se utilizan distintos agentes químicos, donde normalmente son sustancias conteniendo

metales alcalinos y alcalinos térreos y algunos ácidos. Dentro de los procesos de activación química, el método más utilizado y conocido es mediante el empleo de cloruro de Zn, por lo que dado que son estudios preliminares para el aprovechamiento de lex de oliva, es el método elegido.

Por lo tanto en este espacio se presenta la utilización de residuos finales de la producción de aceite de oliva, para sintetizar carbones activados, los cuales son caracterizados y estudiados como posibles almacenadores de Gas Natural

5.1. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

• Preparación de los carbones activados con ZnCl₂

El material de partida que se utilizó es el denominado lex de aceituna, compuesto por pulpa y trozos de carozos después del segundo proceso de extracción de aceite mediante solventes. Este precursor, sin tamizar, fue previamente secado a 110°C y posteriormente impregnado con soluciones de cloruro de Zn. Se prepararon tres relaciones distintas de impregnación ZnCl₂/masa precursor = 0,5/1; 1/1 y 2/1, con agitación constante a 80°C, hasta evaporación completa de la solución. Luego, el precursor impregnado se carbonizó en un horno horizontal a 500° C por una hora, a una velocidad de calentamiento de 10°/min, en atmósfera de N₂ con un flujo de 180ml/min. Se dejó enfriar en atmósfera de N₂. Por último se lavó con solución de HCl y varias veces con agua destilada para remover el exceso de ZnCl₂ y materia inorgánica residual. Finalmente la muestra se seca a 60°C durante 12hs.

• Métodos y Técnicas

Para el análisis textural de las muestras, se hicieron isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno con un equipo AUTOSORB-1MP. Las muestras fueron previamente desgasadas a 250°C y el estudio se realizó a temperatura de nitrógeno líquido, 77K (-196°C). La superficie específica se calculó utilizando el

método de Brunauer, Emmet y Teller, BET, y la distribución de poros mediante la Teoría del Funcional de la Densidad, DFT.

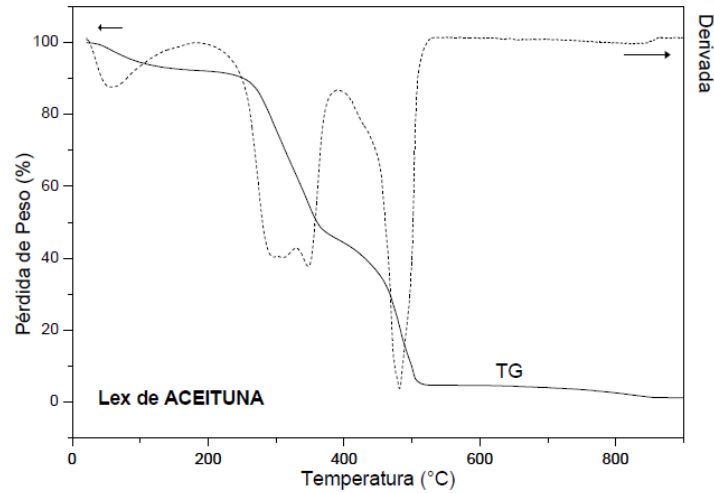
El análisis térmico diferencial (ATD) y el análisis termogravimétrico (ATG) se realizaron en los equipos DTA 50 de Shimadzu y TGA 51 de Shimadzu, respectivamente, en las siguientes condiciones: velocidad de calentamiento 10^o/min, desde temperatura ambiente hasta 900^oC en una atmósfera de nitrógeno con un flujo de 50ml/min. Los análisis de adsorción de metano se realizaron en un equipo volumétrico HPVA100 de la empresa VTI Corporation. Este equipo permite obtener isothermas hasta 100 bares de presión en un amplio rango de temperatura.

5.2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La degradación térmica de los materiales lignocelulósicos (lex de aceituna) están influenciados por su composición química (celulosa, hemicelulosa, lignina). En el termograma de la Figura 23 se muestra la variación de peso en función de la temperatura del lex utilizado, en una atmósfera de nitrógeno. En primer lugar hay una pérdida de masa entre los 30-240^oC correspondiente a la pérdida de humedad, y también a una posible eliminación de compuestos volátiles, arrastrados por el vapor de agua. Esto además se puede observar en las curvas del análisis térmico diferencial Figura 24 que completan dicho análisis térmico, dando cuenta que es una etapa endotérmica. La siguiente zona está comprendida entre los 240-350^oC, donde los constituyentes menos estables del lex de aceituna se descomponen y a partir de los 270^oC, comienza una etapa exotérmica. Luego sigue una zona comprendida entre los 300-380^oC, llamada zona de pirolisis activa, la siguiente es desde los 400 a 500^oC denominada zona pasiva, dentro de estas dos zonas las reacciones que ocurren son exotérmicas. El residuo sólido a los 400^oC es ya carbón vegetal. Además se observa que ocurre una pequeña pérdida de peso hasta los 700^oC y luego desde esa temperatura no hay más pérdida.

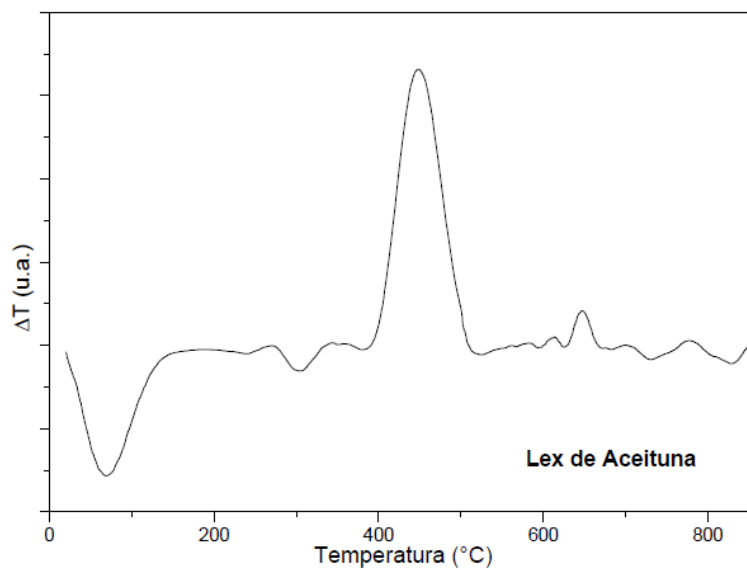
Diferentes estudios atribuyen a la zona activa como la evolución de compuestos volátiles generados durante la descomposición de la hemicelulosa y celulosa. La pérdida de peso en la zona pasiva es atribuida a la conversión de lignina.

Figura 23. TG y DTG del material de partida (Lex de aceituna).



Fuente: SOLAR, VALLONE y SAPAG (2007, 1444).

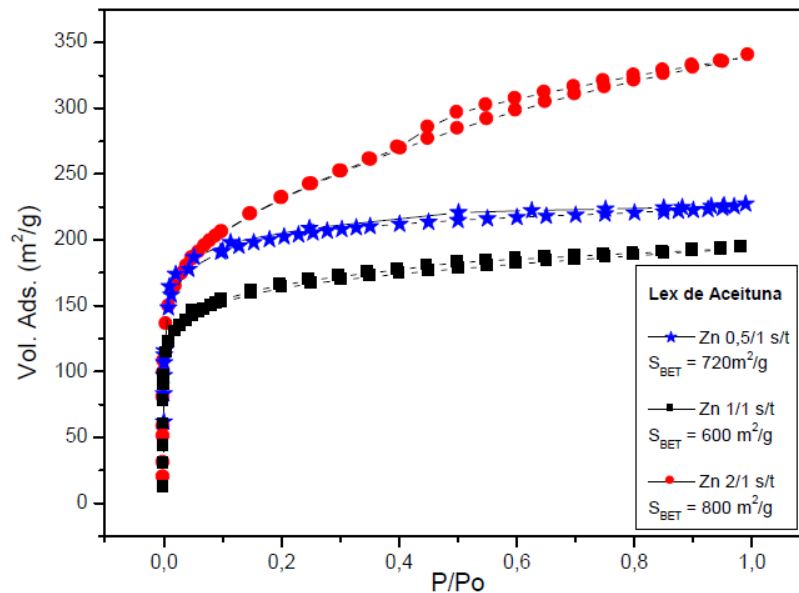
Figura 24. DTA del material de partida (Lex de aceituna) (



Fuente: SOLAR, VALLONE y SAPAG (2007, 1444).

En la Figura 25 se muestran las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno a 77K de los carbones activados preparados. Las muestras con relaciones 0,5/1 y 1/1, presentan isothermas del Tipo I, de acuerdo a la clasificación de Brunauer-Deming-Deming-Teller (BDDT). Estas isothermas no exhiben ciclo de histéresis, siendo una característica particular de los sólidos totalmente microporosos, que tienen un área superficial externa muy pequeña, estando la capacidad de adsorción ligada a la gran superficie interna. La muestra con relación 2/1, presenta una isoterma del Tipo I en la zona de llenado de microporos, pero después de cubrir la monocapa, aparece una creciente adsorción en multicapas, del Tipo II, dando cuenta del crecimiento de tamaño de poros. La presencia de la histéresis en esta última muestra confirma la existencia de mesoporos con un loop de histéresis del tipo H2, correspondiente a materiales complejos que tienen sus poros interconectados entre sí y de diferente forma y tamaño, desapareciendo el plateau horizontal, que se observan en las muestras anteriores.

Figura 25. Isothermas de adsorción-desorción de N₂ de los carbones activados.



Fuente: SOLAR, VALLONE y SAPAG (2007, 1445).

En la Tabla 4 se muestra los datos de las características texturales de los carbones activados, el área superficial específica fue calculada por el modelo BET. Al aumentar la relación ZnCl₂/lex aumenta el área superficial específica BET, haciendo la excepción la muestra Zn 1/1 s/t. El volumen total fue estimado de la adsorción de nitrógeno a la presión relativa de 0,98. El volumen de microporos fue obtenido por el método de Dubinin-Radushkevich. El volumen de mesoporos fue calculado sustrayendo al volumen de microporos el volumen total. La SBET, el VT y el V_μ no varían en forma lineal al aumentar la relación ZnCl₂/lex, pero si lo hace el volumen de mesoporos. La mesoporosidad (porcentaje del volumen de mesoporos sobre el volumen total V_{Me}/V_T) cambia del 14 al 23% en las dos primeras muestras, pero luego sube casi al doble (42%) con la mayor relación, esto sugiere que el agente activante ZnCl₂ no solo crea nuevos poros, sino que lo ensancha, es decir los microporos los convierte en mesoporos.

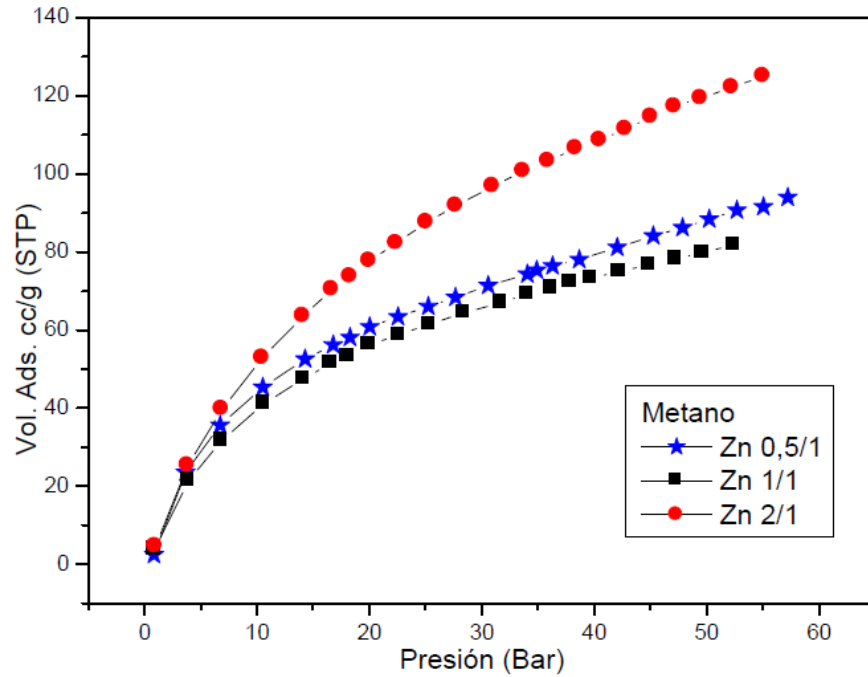
Tabla 4. Datos comparativos de los carbones activados con ZnCl₂

Ensayo	Material de partida	Activación	S^{BET} (m ² /g)	V_{μ} (cc/g)	V_T (cc/g)	V_{Me} (cc/g)	V_{Me}/V_T %
Zn 0,5/1 s/t	Lex Aceituna	Zn/Lex A = 0,5/1	720	0,30	0,35	0,05	14
Zn 1/1 s/t	Lex Aceituna	Zn/Lex A = 1/1	600	0,23	0,30	0,07	23
Zn 2/1 s/t	Lex Aceituna	Zn/Lex A = 2/1	800	0,30	0,52	0,22	42

Fuente: SOLAR, VALLONE y SAPAG 2007, 1445).

La distribución de poros de estos materiales se presenta en la Figura 26, utilizando la teoría de la densidad funcional (DFT), en ella podemos ver que la muestra Zn 2/1 s/t aparece un crecimiento de poros en el rango de los mesoporos (20-50Å), quedando ya evidenciado lo que se destacó anteriormente. Además, se destaca el alto contenido de microporos en todas las muestras, característicos de los carbones activados, cumpliéndose el objetivo de que el agente químico haya activado a la muestra.

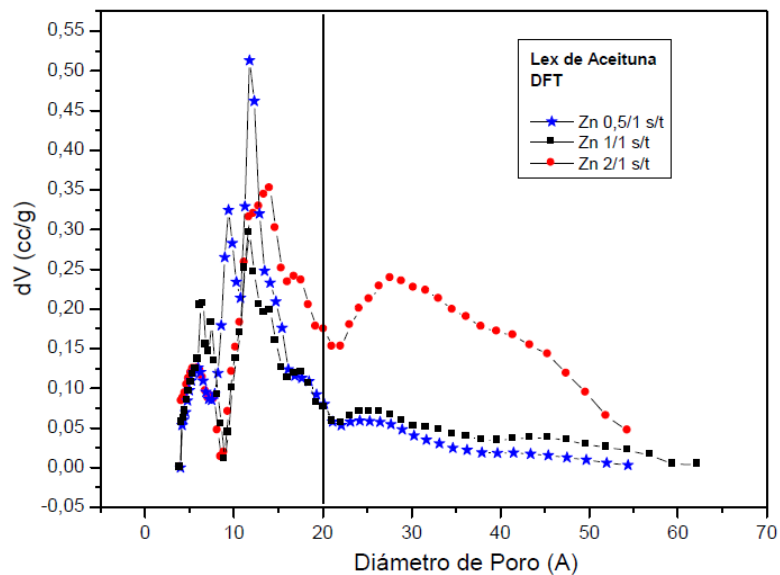
Figura 26. Distribución de poros DFT.



Fuente: SOLAR, VALLONE y SAPAG 2007, 1445.

En la Figura 27 se presentan las isotermas de adsorción de metano, que se realizaron hasta 60 bares y a 25°C. En ella se observa que tienen mayor capacidad de adsorción en las muestras que presentan mayor volumen de poros (ver Tabla 4). Las isotermas de adsorción de metano, se corresponden a las isotermas de adsorción de Nitrógeno, encontrando una correlación en cuanto a la capacidad de adsorción, comparado con lo existente en bibliografía. Solar et al (2007).

Figura 27. Isotermas de adsorción de metano.



Fuente: SOLAR, VALLONE y SAPAG 2007, 1446).

6. CONCLUSIONES

Estudios realizados en el desarrollo de la tecnología de gas natural adsorbido son foco de gran interés para la industria del gas, ya que esta tecnología apunta a la reducción en la presión de almacenamiento de gas natural para vehículos desde 20,5 MPa hasta 3,5MPa, preservando un razonable rango de operación vehicular. El exitoso desarrollo de un almacenamiento a tan baja presión genera grandes beneficios económicos y logísticos.

Se encontró en los documentos estudiados que el método de almacenamiento ANG puede disminuir los rangos de presurización en el orden de 2-10 veces. Las ganancias relativas sobre presurización son más grandes a presiones bajas sin embargo la cantidad absoluta de gas almacenado incrementa con la presión.

Ya que la economía del proceso depende críticamente de la elección del carbón adsorbente se prefieren carbones de menor densidad con bajos costos y alto desempeño, el equilibrio entre densidad costo y desempeño es de gran importancia a la hora de hacer la tecnología viable comercialmente. El tiempo de vida del adsorbente no resulta ser un problema, siempre y cuando se tengan los cuidados adecuados de modo que se prevenga la adsorción irreversible.

Dentro de los materiales estudiados en esta tesis se analizaron carbones activados, y un nuevo material microporoso "Busofit", discos de fibra de carbón activo, producto de celulosa pirolizada, este fue probado y analizado como un avanzado adsorbente, capaz de entregar cerca de 150 volúmenes de metano por volumen del recipiente ANG a presión de 3,5 MPa.

Se estudió un modelo teórico creado para describir un tanque cilíndrico de ANG con distribución radial y se sugirió un calentador de aletas para el control térmico, además se describieron varios diseños experimentales para tanques de almacenamiento ANG ya fuese para almacenamiento a gran escala o como tanques de Gas Natural Vehicular y otras aplicaciones de la tecnología como bombas de calor o refrigeradores.

7. RECOMENDACIONES

Para estudios posteriores de la tecnología de Gas Natural Adsorbido se recomienda estudiar en más detalle los siguientes aspectos:

- Sería de gran avance para la ciencia del país realizar estudios a detalle de la tecnología ANG con la puesta en marcha de diseños piloto basados en las investigaciones realizadas en otros países, con el fin de conocer de primera mano la viabilidad técnica de la tecnología.
- Modelamiento de la tecnología con el fin de encontrar data relevante a ser comparada con datos experimentales, de modo que se conozcan requerimientos mínimos y máximos de operación, y encontrar las variables críticas que afectan el rendimiento de la tecnología.
- Analizar aspectos regulatorios con el fin de establecer la posibilidad de implementar esta tecnología en Colombia ya sea para uso vehicular o de transporte y almacenamiento a gran escala y analizar posible incentivos económicos por parte del estado, ya que se trata de una tecnología más amigable medioambientalmente.
- Realizar un análisis técnico económico de la tecnología y su posibilidad de implementación a nivel GNV en el país.

BIBLIOGRAFIA

- CELIO, L; CAVALCANTE, JR; RAFAEL, B; RIOS, A; EURICO, B; TORRES, D; AZEVEDO, U; FED AND CEARA. Storage and transportation of natural gas at moderate pressures using adsorption in porous materials. En International petroleum technology conference IPTC 15470.
- DUBININ M.M., The potential theory of adsorption of gases and vapors for sorbents with energetically no uniform surfaces, Chem. Rev. 60 (1960) 235–241.
- GONZALES, C; RONDON, E; VILORIA, A. Tecnologías para el almacenamiento de gas a gran escala, AVPG, XIV Convención de gas caracas, mayo 10 de 2000.
- HILT, R. El gas natural a principios del siglo XXI, Comercio exterior, vol 38, no 5, México, mayo de 1988, pg. 426-430.
- JUÁREZ, D. Procesos de separación III. En instituto tecnológico de Durango, Noviembre 2013.
- JUDD, R. W; GLADDING, D. T. M; HODRIEN, R. C; BATES, D. R; INGRAM, J. P; ALLEN, M: The use of adsorbed Natural Gas technology for large scale storage. En BG Technology, Gas research and technology centre, m. Chem. Soc., Div. Fuel Chem., 1998.
- KHAMEHCHI, Ehsan; YOUSEFI, Seyed Hamidreza; SANAEI, Alireza: Selection of the Best Efficient Method for Natural Gas Storage at High Capacities Using TOPSIS Method. En Gas processing journal, vol 1 no 1, 2013 pag 9-18.

- LOZANO, D. Almacenamiento de gas natural en carbones activados; En Grupo español carbón,[en línea] [citado 10 de diciembre de 2015] Disponible en: http://www.gecarbon.org/Boletines/articulos/boletinGEC_002_art.1.pdf
- MUKAIBO, N; Development of Lightweight Fuel Container for Adsorbed Natural Gas Vehicle Honda R&D Co., Ltd., En Tochigi R&D Center , Japan, IV Expo GNC in Buenos Aires, Buenos Aires, octubre 2004.
- PAVELIEV V.T., Methane sorption by the active carbons at high pressures, Proc. Acad. Sci. USSR 62 (6) (1948) 779–782 (in Russian).
- PUPIER, O; GOETZ, V; FISCAL, R; Effect of cycling operations on adsorbed natural gas storage. En Chemical engineering and processing, Julio 2004, 44, 71-79.
- RATNANI, K; CHAHINE, R; SEJNOHA, M; YAICI, W: Adsorbed natural Gas, New route for natural gas for vehicles. En Proceedings of the world petroleum congress, vol 8 no 14, 1994.
- SAHOO,P.K; JOHN,M; BHARAT,L; CHOUDHARY,N.V; AYAPPA,K.G. En Industrial and engineering chemistry research, American chemical society, Abril 2011,50,13000-13011.
- SATYABRATA SAHOO, M; RAMGOPAL; A simple regression equation for predicting charge characteristics of adsorbed natural gas storage. En Applied thermal engineering 73(2014) 1093-1100.
- SINOR, J. E. Comparison of CNG and LNG technologies for transportation applications. En National technical information service, Diciembre 1991.

- SOLAR, C; VALLONE, A; SAPAG, K. Desarrollo de adsorbentes de bajo costo y su estudio en el almacenamiento de metano. En Congreso SAM/CONAMET 2007.
- STOCKMEYER R., US Patent No. 4495900, Methane storage for methane-powered vehicles, Kernforschungsanlage Julich GmbH, Germany, 1985.
- SUN, J; JARU, T.D; CONOPASK, L.F; and SATYAPAL, S; ROOD, M.J; ROSTAM-ABADI, M. En Energy and Fuels, Julio 2001. 15,1241-1246.
- TREYBAL Robert. Operaciones de Transferencia de Masa. 2ª. ed. McGraw-Hill. México, 1980.
- UNIVERSIDAD DE ALICANTE. Almacenaje de metano en fibras de carbón activado. [En línea] [citado 9 de septiembre de 2015]. Disponible en: <http://sgittotri.ua.es/es/empresa/documentos/ot-0707-metano.pdf>
- VASILIEV, L.L; KANONCHIK, L.E; MISHKINIS, D.A; RABETSKY M.I. Adsorbed natural gas storage and transportation vessels. En Elsevier SAS. (2000) 39, 1047–1055.
- YANG, X.D; ZHENG, Q.R; GU, A.Z; LU, X.S. En Applied thermal engineering, Agosto 2004, 25, 591-601.