

# 船舶LNG蒸发气吸附储存用吸附剂的性能分析

林青山<sup>1</sup>, 温馨<sup>1</sup>, 郑青榕<sup>1</sup>, 苏璟昱<sup>1</sup>, 郭奕帆<sup>2</sup>

(1. 集美大学 轮机工程学院 福建省船舶与海洋工程重点实验室, 福建 厦门 361021;  
2. 集美大学 海洋文化与法律学院, 福建 厦门 361021)

**摘要:**为提高船舶LNG的安全性和经济性,提出了对LNG蒸发气(BOG)进行吸附并将其作为船舶推进系统燃料供应主路的技术方案。选择内河运输的LNG船舶,就其配装的燃料供应系统及容量为5 m<sup>3</sup>的C型储罐,运用HYSYS软件建立燃料供应系统模型,计算储罐充装率为20%~90%时BOG的温度和压力的变化曲线。选择AX-21活性炭、由溶剂热法制备的MIL-101(Cr)和HKUST-1试样,测试了77.15 K氮在试样上的吸/脱附等温线,并在与BOG对应的温度区间和压力范围内,测试了甲烷在试样上的吸附等温线。结合试样主要织构参数表征与XRD、SEM分析,并通过吸附模型预测精度分析,甲烷在试样上的极限吸附热、等量吸附热及可利用容量(UC)计算,比较了甲烷在试样上的吸附性能。结果表明,储罐内BOG温度和压力的变化趋势与充装率有关,充装率由20%增大至90%时,储罐内BOG的安全存储时间延长了1.8倍;罐内BOG温度和压力的变化范围为160~163 K和0~1.1 MPa;对于BOG中甲烷在试样上的吸附平衡,相比D-A方程,Toth方程对吸附平衡数据的预测精度提高了约2.49倍;甲烷在MIL-101(Cr)上具有最大的吸附热和UC。对于船舶LNG中BOG的吸附储存,选择MIL-101(Cr)具有合理性。

**关键词:**船舶; LNG; 蒸发气; 吸附

中图分类号: TE8; O647.3 文献标志码: A 文章编号: 2097-2547(XXXX)XX-001-11

## Performance analysis of adsorbents for adsorptive storage of boil-off gas from shipborne LNG

LIN Qingshan<sup>1</sup>, WEN Xin<sup>1</sup>, ZHENG Qingrong<sup>1</sup>, SU Jingyu<sup>1</sup>, GUO Yifan<sup>2</sup>

(1. Fujian Provincial Key Laboratory of Naval Architecture & Ocean Engineering, School of Marine Engineering, Jimei University, Xiamen 361021, Fujian, China; 2. School of Marine Culture and Law, Jimei University, Xiamen 361021, Fujian, China)

**Abstract:** In order to improve the safety and economy of shipborne LNG, a technical scheme for adsorbing boil-off gas (BOG) from LNG and using it as the main fuel supply route of the ship propulsion system was proposed. An inland LNG transportation ship was selected, and based on its equipped fuel supply system and a C-type storage tank (in volume about 5 m<sup>3</sup>, a fuel supply system model was established by using HYSYS to calculate the variation curves of BOG temperature and pressure when the tank filling ratio was 20%~90%. AX-21 activated carbon, as well as MIL-101(Cr) and HKUST-1 samples prepared by solvothermal method, were selected, and their nitrogen adsorption/desorption isotherms at 77.15 K were tested. Methane adsorption isotherms were also measured within the temperature and pressure ranges corresponding to those of the BOG. Combined with the characterization of the main textural parameters of the samples and XRD and SEM analyses, together with prediction accuracy analyses of adsorption models, the limit isosteric heat of adsorption, isosteric heat of adsorption and usable capacity (UC) of methane on the samples were calculated to compare the adsorption performances of methane on the samples. The results show that the variation trends of the temperature and pressure of the BOG in the storage tank are related to the filling ratio. When the filling ratio increases from 20% to 90%, the safe storage duration of BOG in the tank is prolonged by 1.8 times; the variation ranges of the temperature and pressure of the BOG in the tank are 160 K to 163 K and 0 MPa to 1.1 MPa, respectively. For the adsorption equilibrium of methane in BOG on the samples, compared with that of the D-A equation, the prediction accuracy of the Toth equation for adsorption equilibrium data is improved by about 2.49 times. Methane on MIL-101(Cr) exhibits the largest adsorption heat and UC. For the adsorptive storage of BOG in shipborne LNG, selecting MIL-101(Cr) is reasonable.

**Keywords:** ship; LNG; boil-off gas; adsorption

收稿日期: 2025-12-30; 修回日期: 2026-02-02。

基金项目: 国家自然科学基金(51979121); 福建省自然科学基金(2024J01713); 厦门市科技计划项目(3502Z20226011); 集美大学“大学生创新创业训练计划”项目(202510390057)。

第一作者: 林青山(2001—), 硕士研究生, 研究方向为新型甲烷吸附剂开发, E-mail: cllqs085@163.com。

通信作者: 郑青榕(1967—), 博士, 教授, 研究方向为高效燃气(氢气、甲烷)吸附剂开发, E-mail: qrzheng816@sina.com。

船舶运输承担了全球80%以上的货物运输,但也贡献了全球2.5%左右的二氧化碳排放,实施绿色船舶计划势在必行,在船舶中推广应用液化天然气(LNG)已成为其中的重要举措之一<sup>[1-2]</sup>。相比其他载运工具,船舶通常面临复杂的航行环境,在船舶中应用LNG更加强调航行的安全性与经济性。延长船舶LNG的无损储存时间,减小LNG在输运过程的有效能损失,被认为是两大关键措施,而在其中配置吸附储存系统(ANG)也受到了研究者的重视<sup>[3-4]</sup>。

迄今为止,针对于LNG ANG的研究主要集中在系统流程规划和高效吸附剂选配两方面<sup>[5-6]</sup>。其中,KAYAL等<sup>[5]</sup>提出利用LNG气化过程的冷量冷却充填吸附剂的储罐,可使LNG气化气在低于甲烷临界温度下在储罐内吸附床吸附,实现了在较低温度和压力下的吸附,并通过加热吸附床促使吸附气体脱附,进而达到增压的目的。作者还进一步在ANG储存系统工作的温度和压力范围内,比较了甲烷在典型金属有机框架材料(MOFs)上吸附的工作容量,并得出对LNG-ANG耦合系统用吸附剂筛选具有指导意义的结论。为提高LNG-ANG耦合系统的工作容量,KIM等<sup>[4]</sup>结合实验和GCMC模拟,证实了由于MIL-53(Al)结构引起的“自呼吸”效应,其储气容量比HKUST-1和活性炭Norit RB3大,认为对于较大LNG气化气的吸附储存,可选用具有“自呼吸”效应的MOFs。王景心等<sup>[5]</sup>就LNG车辆蒸发气(BOG)排放限制的问题,首次设计了BOG-ANG系统,并通过活性炭的实验研究,论证了吸附车载LNG释放BOG的可行性,为BOG的有效管理提供了新方案。YOON等<sup>[6]</sup>为减小LNG船舶的BOG损失,提出了BOG低温高压吸附储存的技术路线。该研究通过GCMC模拟对11795种MOFs开展了多尺度高通量筛选,结合吸附储存系统的数学建模与数值模拟,优选了BOG吸附用MOFs,也为后续BOG吸附储存工程应用的相关研究提供了参考。为进一步减小能耗,ROSZAK等<sup>[7]</sup>提出了通过LNG冷能冷却ANG储存系统,并由ANG储存系统吸附LNG气化气的耦合方案。该研究通过系统焓分析,论证了LNG-ANG耦合系统在减小系统能耗方面的有效性,为系统后续流程及其热力参数的优化提供了依据。在近期的研究中,YANG等<sup>[8-9]</sup>针对船用LNG系统中BOG的有效管理,运用HYSYS软件与数值模拟方法,比较了BOG中主要组分甲烷在典型吸附剂上的吸附性能。结果表明, HKUST-1与MIL-101(Cr)

为性能较好的吸附剂,并认为可通过强化吸附床传热和抑制床层温度波动来提高系统性能。从上述研究的归纳分析中可以发现,对于LNG-ANG流程设计,考虑到LNG产生BOG的必然性,研究者主要提出了由ANG吸附BOG并作为燃料供应系统辅助支路的方案,涉及的吸附剂包括MIL-53(Al)、活性炭、MOF-5、HKUST-1和MIL-101(Cr)。然而,以吸附BOG作为燃料辅助支路时,由于吸附可能促进罐内LNG气化从而影响其无损储存时间,同时数值模拟时选用的吸附热未考虑温度变化的影响,也未比较吸附模型在BOG温度与压力范围内预测甲烷吸附平衡的精度。

基于上述考虑,本文采取理论计算与实验相结合的研究方法,针对LNG船舶及其动力装置燃料供应系统的结构特点,采用将吸附LNG储罐产生的BOG作为燃料供应主路的思路,运用HYSYS软件建立船舶LNG-ANG燃料供应系统稳态模型。在储罐典型充装率下,计算分析BOG温度与压力的变化趋势,并通过吸附剂试样制备、结构表征、微观形貌观察,以及甲烷吸附等温线测试与分析,综合比较MIL-101(Cr)、AX-21活性炭和HKUST-1吸附BOG中主要组分的性能。

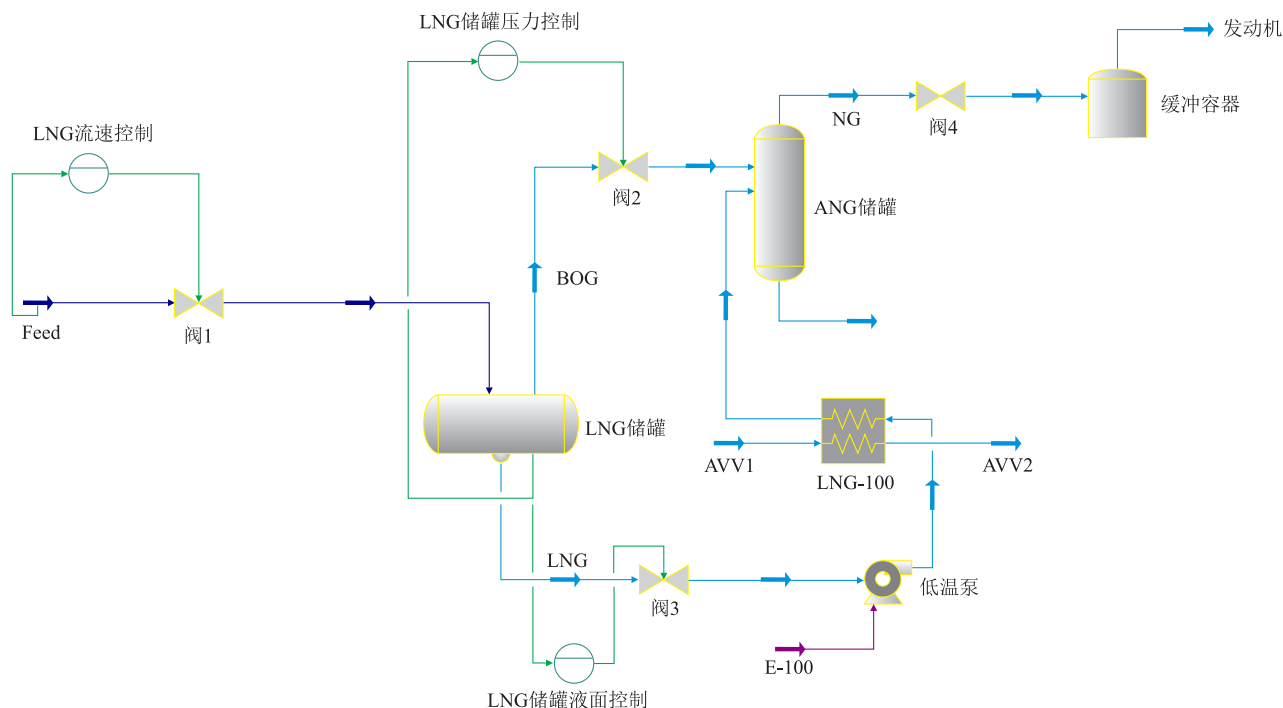
## 1 流程设计与参数计算

### 1.1 流程设计

选择用于内河航道运输的500 t多用途LNG集装箱船作为研究对象<sup>[10]</sup>。该轮以LNG/柴油为燃料,LNG储存于主甲板尾部、容积为5 m<sup>3</sup>的C型卧储罐内。根据相关文献<sup>[7]</sup>,对于LNG-BOG-ANG系统,系统维持在160~180 K、0.3~1.5 MPa时的焓效率最高。为此,采用将ANG储罐释放气作为燃料供应主路的思路,运用HYSYS软件建立了船用LNG-ANG燃料供应系统的稳态模型,结果见图1。由图1可知,系统流程包括物料流、设备单元和控制单元三部分。其中,物料流用于输送系统物料,包括BOG、LNG和NG支路。BOG支路对应于LNG储罐产生的BOG,经阀2进入ANG储罐;在LNG支路中,储罐LNG经低温输送泵、阀3进入气化器;NG支路输送气态天然气,LNG气化气被ANG储罐内吸附剂吸附,从ANG储罐脱附的天然气经过阀4输送至缓冲容器,再输送至船用燃机作为燃料。设备单元主要包括LNG储罐、低温输送泵、阀门、质量流量控制器和ANG储罐。控制单元则由3组逻辑控制器组成:一是LNG流率控制器,设置在Feed支路,根据发动机

输出功率调节阀门开度并控制流率;二是压力控制器,通过实时监测压力并调节阀2启闭以稳定罐内

压力;三是液位控制器,用于监控罐内LNG液位,并通过调节进料流量维持液位高度。



Feed—LNG进料流;LNG—由LNG储罐底部引出的LNG;BOG—LNG储罐内产生的蒸发气流;NG—由LNG气化形成的天然气气流;AVV1—热源流;AVV2—换热后的热源出口流;LNG-100—换热器;E-100—低温泵能量流。

图1 船用LNG-ANG燃料供应系统稳态模型

Fig. 1 Steady-state model of shipborne LNG-ANG fuel supply system

## 1.2 参数计算

根据稳态模型和船舶LNG供气系统参数<sup>[10]</sup>,基于LNG储罐的热力学平衡,选择LNG进料温度和压力为110.7 K和800 kPa,计算BOG的温度与压力。在计算过程中,考虑到LNG为多组分混合物,选用HYSYS软件中适用不同组分的Redlich-Kwong方程,通过各组分物性参数的循环迭代来确定BOG的压力,BOG的温度变化则由储罐系统的能量衡算来

确定。通过计算储罐的渗入热、储罐内LNG的气化潜热,并且在引入LNG的物性参数和迁移参数后,确定BOG温度。其中,在计算渗入热时,需考虑保温层导热、外表面对流与辐射换热,以及局部结构漏热。模拟计算以环境温度(20 °C)为边界,储罐充装率为20%~90%,当压力达到设计压力1.1 MPa时终止。模型中各模块及其参数的设定信息可参阅文献<sup>[8-9]</sup>。计算涉及的结构参数与热工参数见表1,计算结果见图2。

表1 结构参数与热工参数<sup>[10]</sup>

Table 1 Structural parameters and thermophysical parameters<sup>[10]</sup>

参数	数值	参数	数值
容积 /m <sup>3</sup>	5	对流换热系数 /(W·m <sup>-2</sup> ·K <sup>-1</sup> )	25
储罐外表面面积 /m <sup>2</sup>	15.8	太阳辐射强度 /(W·m <sup>-2</sup> )	633
保温层厚度 /m	0.12	表面吸收系数	0.7
保温层热传导系数 /(W·m <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> )	0.025	支座漏热 /W	240
LNG气化潜热 /(kJ·kg <sup>-1</sup> )	508	接管漏热 /W	100

由图2(a)可知,在不同充装率下,罐内BOG压力均随储存时间呈线性变化,充装率越低,罐内LNG气化越快,BOG压力增长越快。充装率为20%时,BOG压力约2.5 d就升至储罐设计压力;充装率为90%时,BOG压力升至储罐设计压力的时间延长至7 d,储罐

内BOG的安全存储时间延长了1.8倍。由图2(b)可知,充装率变化对BOG温度变化曲线有明显影响。充装率较小时,BOG升温快;充装率增大时,温度变化曲线随储存时间延长均出现平台,BOG温度总体处于160~163 K。可以认为,在船舶航行期间,储罐BOG的温

度和压力的变化范围分别为160~163 K和0~1.1 MPa。该结果与文献<sup>[7]</sup>中LNG储罐内BOG温度与压力的变

化范围相吻合,表明本文建立的HYSYS模型预测BOG热力学特性参数的结果具有合理性。

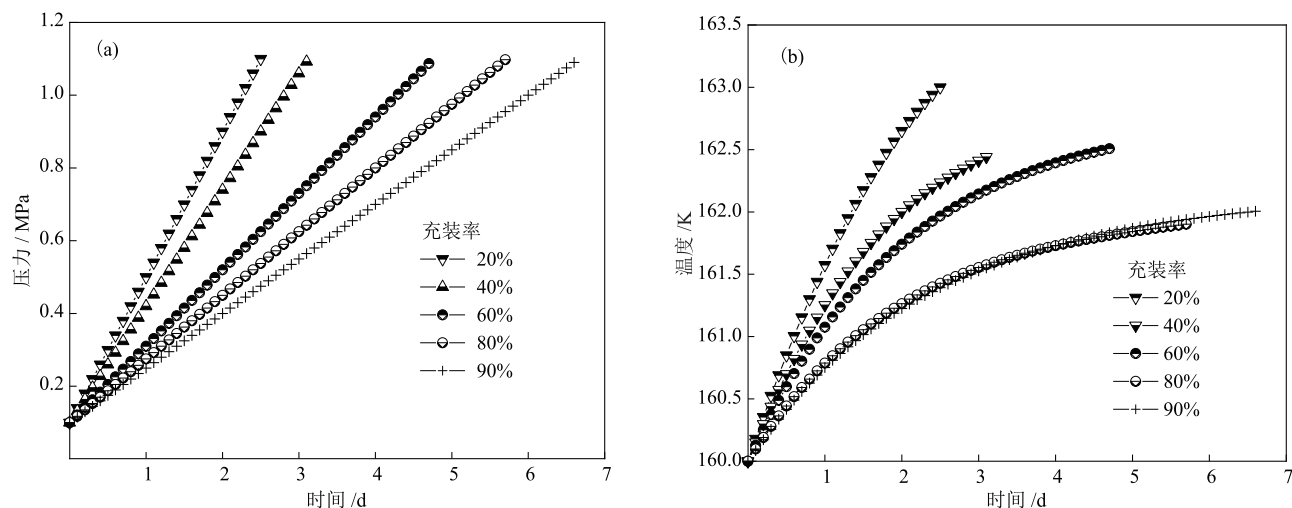


图2 不同充装率下LNG储罐内BOG压力(a)和温度(b)随时间的变化曲线

Fig. 2 Variation curves of pressure (a) and temperature (b) of BOG within LNG storage tank with time at different filling ratios

## 2 实验部分

### 2.1 实验试剂

在制备MIL-101(Cr)试样时,涉及的试剂主要有:九水硝酸铬( $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ),分析纯,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;对苯二甲酸( $\text{H}_2\text{BDC}$ ),分析纯,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;N,N-二甲基甲酰胺(DMF),分析纯,西陇科学股份有限公司;醋酸钠( $\text{CH}_3\text{COONa}$ ),分析纯,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;无水乙醇( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ),分析纯,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;去离子水,厦门绿荫试剂玻仪有限公司。

在制备HKUST-1试样时,涉及的试剂主要有:三水合硝酸铜( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ),分析纯,西陇科学股份有限公司;1,3,5-苯三甲酸( $\text{H}_3\text{BTC}$ ),分析纯,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;甲醇( $\text{CH}_3\text{OH}$ ),分析纯,西陇科学股份有限公司;N,N-二甲基甲酰胺,分析纯,西陇科学股份有限公司;去离子水,厦门绿荫试剂玻仪有限公司。

### 2.2 吸附剂制备

测试的吸附剂试样包括AX-21活性炭、MIL-101(Cr)和HKUST-1。其中,AX-21活性炭试样由美国AMOCO公司提供,MIL-101(Cr)和HKUST-1试样通过溶剂热法制备<sup>[11-12]</sup>。

MIL-101(Cr)试样的制备过程如下:称取4.00 g 九水硝酸铬和1.66 g 对苯二甲酸,溶解于50 mL  $\text{CH}_3\text{COONa}$ 水溶液(0.05 mol/L);将所得溶液加入

N,N-二甲基甲酰胺/去离子水混合溶剂中,磁力搅拌、超声振荡30 min后移至聚四氟乙烯内衬反应釜;反应釜置于烘箱中180~220 °C下反应8~24 h;反应结束后,自然冷却至室温,离心收集固体;所得产物依次用DMF与无水乙醇多次洗涤,以去除未反应配体与孔道残留溶剂;随后在真空条件下于150~180 °C活化8~12 h,得到MIL-101(Cr)试样并密封保存。

HKUST-1试样的制备过程如下:称取1.000 g 1,3,5-苯三甲酸溶解于无水乙醇(15 mL)与DMF(15 mL)混合液;称量2.077 g  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,溶解于15 mL 去离子水中形成溶液;两种溶液混合搅拌15 min、超声振荡30 min,移入聚四氟乙烯内衬反应釜;反应釜置入鼓风干燥箱中100 °C下晶化10 h;自然冷却至室温后,离心收集固体,常温下用去离子水清洗并浸泡12 h;用甲醇反复洗涤并溶剂置换以降低孔道残留溶剂,随后在真空下120~160 °C活化8~12 h,得到HKUST-1试样并密封保存。

### 2.3 吸附剂表征

采用SmartLab SE型单色X射线衍射仪(日本Rigaku公司)测试试样物相结构。辐射源为Cu K $\alpha$  ( $\lambda = 1.5408 \text{ \AA}$ ,  $1 \text{ \AA} = 0.1 \text{ nm}$ )、扫描范围为 $2\theta = 5^\circ \sim 60^\circ$ 、扫描速度为 $10^\circ/\text{min}$ 。

采用Quanta 250 FEG型场发射扫描电子显微镜(美国FEI公司)测试试样微观形貌与表面特征。测试前用导电碳胶带将试样固定在铜质样品架上并进行金属涂层。

采用3Flex型全自动微孔吸附仪(美国Micromeritics

公司)测试试样结构性质。测试氮气(77.15 K)在试样上的吸附等温线,选择 $p/p_0$ 区域为0.005~0.05的吸附数据,通过Brunauer-Emmett-Teller(BET)法标绘确定试样的比表面积,并由Horvath-Kawazoe方程,计算试样的孔径大小及分布(PSD)、微孔区域的平均孔径、微孔区域的比微孔容积。

甲烷吸附等温线测试:在极低平衡压力区域,通过3Flex型全自动微孔吸附仪测试甲烷在试样上的吸附等温线;在较高压力区域,则通过自建的高压吸附平衡装置测试。测试时,参比池温度均维持在 $(40 \pm 0.05)^\circ\text{C}$ 。吸附池则通过自制装置,以液氮产生的冷氮气作为冷源、电加热丝作为热源,通过PID调节器分别调节冷氮气循环量和电加热丝功率,将吸附池温度控制在150~200 K,控温精度为 $\pm 0.05$  K。关于吸附平衡测试的详细信息参阅文献<sup>[13-14]</sup>。

## 2.4 数据处理

### 2.4.1 吸附平衡

在工程实际应用中,考虑到绝对吸附量更具物理意义,根据GIBBS关于吸附的定义,将测试的过剩吸附量转换为绝对吸附量<sup>[15]</sup>,计算方法见式(1)。

$$n_{\text{exc}} = n_{\text{abs}} - v_a \cdot \rho_g = v_a \cdot \rho_a - v_a \cdot \rho_g = v_a (\rho_a - \rho_g) \quad (1)$$

式中, $n_{\text{exc}}$ 为过剩吸附量,mmol/g; $n_{\text{abs}}$ 为绝对吸附量,mmol/g; $v_a$ 为吸附相比容, $\text{m}^3/\text{kg}$ ; $\rho_a$ 为吸附相密度, $\text{kg}/\text{m}^3$ ; $\rho_g$ 为吸附质本体相密度, $\text{kg}/\text{m}^3$ ,可查询美国国家标准与技术研究院(NIST)数据库确定。

考虑到BOG在试样上的吸附发生于甲烷的亚临界温度区间,压力较高时,吸附相态为液态甲烷<sup>[16]</sup>,随平衡压力的升高吸附表现为微孔内的充填。为此,选用适合于描述微孔内吸附平衡的Toth方程与D-A方程分析吸附平衡数据<sup>[17-18]</sup>。Toth方程见式(2)~式(5),D-A方程见式(6)。

$$n_{\text{abs}} = \frac{b(T)p}{\left\{1 + [b(T)p]^{\lambda(T)}\right\}^{1/\lambda(T)}} \quad (2)$$

$$n_m(T) = n_m \cdot \exp\left[\lambda\left(1 - T/T_0\right)\right] \quad (3)$$

$$b(T) = b_\infty \cdot \exp(Q/RT) \quad (4)$$

$$t(T) = t_0 + \alpha(1 - T_0/T) \quad (5)$$

式中, $b(T)$ 为与温度相关的吸附亲和力参数, $\text{MPa}^{-1}$ ; $p$ 为平衡压力,Pa; $t(T)$ 为与温度相关的表面能量非均匀性参数; $n_m(T)$ 为吸附质在吸附剂上的吸附容量,mmol/g; $n_m$ 为饱和吸附量,mmol/g; $\lambda$ 为温度影响系数; $T$ 为平衡温度,K; $T_0$ 为参考温度,K; $b_\infty$ 为拟合系数; $Q$ 为与吸附热相关的参数,kJ/mol; $R$ 为通用气体常数,8.314 J/(mol·K); $t_0$ 为参考温度下的非均匀

性因子; $\alpha$ 为温度影响因子。

$$n_{\text{exc}} = n_m \cdot \exp\left[-\left(\frac{RT}{E}\right)^q \left(\ln \frac{p_s}{p}\right)^q\right] \quad (6)$$

式中, $E$ 为特征吸附能,J/mol; $q$ 为无量纲数,与吸附剂的孔径分布范围有关; $p_s$ 为饱和蒸气压,Pa。

### 2.4.2 平均相对误差与标准差

在运用Toth方程和D-A方程对吸附平衡数据进行模型分析时,引入相对误差( $\delta$ )来评价方程的预测精度,计算方法见式(7)。平均相对误差( $\bar{\delta}$ )计算方法见式(8)。为定量评价模型预测误差的离散程度,引入标准差( $\sigma$ )对预测误差进行统计分析,计算方法见式(9)。

$$\delta_i = \frac{|n_{\text{exc-pre}}^i - n_{\text{exc-ex}}^i|}{n_{\text{exc-ex}}^i} \times 100\% \quad (7)$$

$$\bar{\delta} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \delta_i \quad (8)$$

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (\delta_i - \bar{\delta})^2} \quad (9)$$

式中, $\delta_i$ 为第 $i$ 个吸附平衡数据的相对误差; $n_{\text{exc-pre}}^i$ 为方程预测的第 $i$ 个吸附平衡点的过剩吸附量,mmol/g; $n_{\text{exc-ex}}^i$ 为测试记录的第 $i$ 个吸附平衡点的过剩吸附量,mmol/g; $\bar{\delta}$ 为吸附平衡数据的平均相对误差; $N$ 为吸附平衡状态点数。

### 2.4.3 吸附热

应用极低平衡压力区域内吸附量与平衡压力之间的标绘,极限吸附热( $q_{\text{st0}}$ ,kJ/mol)的计算方法见式(10)<sup>[19]</sup>。

$$q_{\text{st0}} = RT + R \frac{d(\ln H_p)}{d(1/T)} \quad (10)$$

式中, $R$ 取0.008314 kJ/(mol·K),下同; $H_p$ 为Henry定律常数,mmol/(Pa·g)。

由于BOG中甲烷在吸附剂上发生可逆物理吸附,吸附相比容远比本体相吸附质的比容小,可运用Clausius-Clapeyron方程,在一定吸附量( $n$ )下,根据吸附相平衡压力与温度之间的标绘确定等量吸附热<sup>[20]</sup>,计算方法见式(11)~式(12)。

$$\left[\frac{d(\ln p)}{d(1/T)}\right]_n = \frac{q_{\text{st}}}{RT^2} \quad (11)$$

$$q_{\text{st}} = -\Delta H = -R \left[\frac{d(\ln f)}{d(1/T)}\right]_n \quad (12)$$

式中, $q_{\text{st}}$ 为等量吸附热,kJ/mol,在实验范围内,甲烷不能被视为理想气体时,在由状态方程计算逸度后, $q_{\text{st}}$ 可通过式(12)计算; $\Delta H$ 为吸附质在吸附过程中的焓变,kJ/mol; $f$ 为与平衡压力对应的逸度,Pa。

### 2.4.4 可利用容量

在一定温度下,可通过吸附质在工作压力范围内在吸附剂上吸附量的循环量(可利用容量,UC,mmol/g)来评估吸附剂的性能<sup>[8,18]</sup>,计算方法见式(13)。

$$UC = n_{\text{abs}}(p_1, T) - n_{\text{abs}}(p_2, T) \quad (13)$$

式中, $n_{\text{abs}}(p_1, T)$ 为温度为 $T$ 、平衡压力为 $p_1$ 时,吸附质在吸附剂上的吸附量,mmol/g; $n_{\text{abs}}(p_2, T)$ 为在相同温度下,平衡压力降至 $p_2$ 时,吸附质在吸附剂上的吸附量,mmol/g。

## 3 结果与讨论

### 3.1 试样表征分析

在确定船用LNG储罐内BOG温度与压力的变化范围后,可通过XRD、SEM及氮吸/脱附平衡数

据,分析试样的物相组成、微观形貌及孔结构参数,从材料本征结构层面为选配与BOG热力特性相适配的吸附剂提供依据。

#### 3.1.1 晶体结构与表面形貌

MIL-101(Cr)和HKUST-1试样的XRD谱图和SEM照片见图3。由图3(a)和图3(c)可知,制备试样谱图的特征峰位置与文献提供的标准图谱基本一致,表明制备试样具有较好的晶体结构。其中,图中所示模拟谱图是基于文献报道的晶体结构参数,通过数据库匹配获得<sup>[21-22]</sup>。由图3(b)可知,制备MIL-101(Cr)试样的晶体呈正八面体,棱长约100 nm。由图3(d)可知,制备HKUST-1试样的晶体也呈八面体状,晶粒粒径为2.5~2.8  $\mu\text{m}$ ,且晶粒表面仍附着残留的有机溶剂。

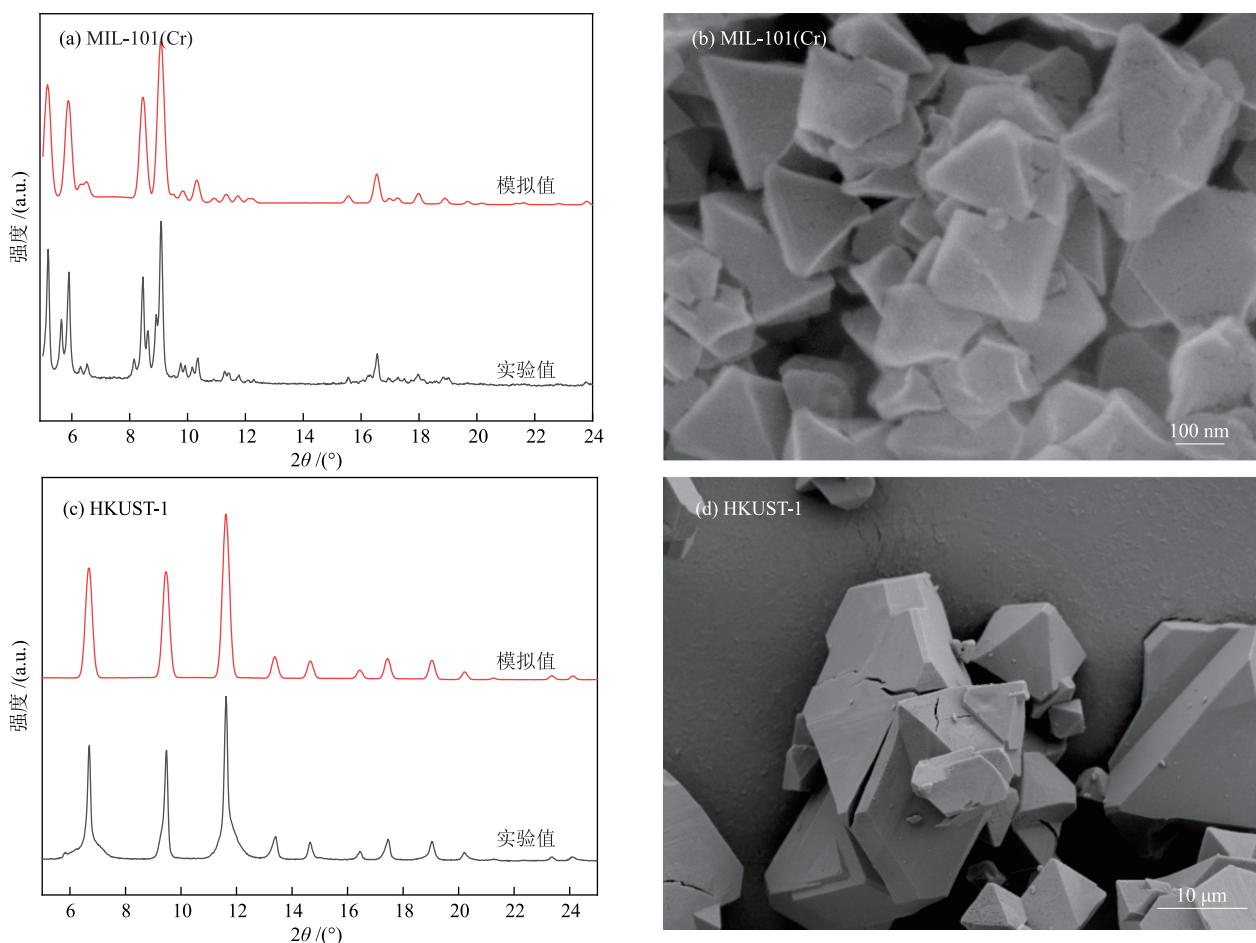


图3 试样的XRD谱图((a)、(c))和SEM照片((b)、(d))

Fig. 3 XRD patterns ((a), (c)) and SEM images ((b), (d)) of samples

#### 3.1.2 结构性质

77.15 K 氮在 MIL-101(Cr)、AX-21 活性炭和 HKUST-1 试样上的吸/脱附等温线见图4(a)。由图4(a)可知,在相对压力极小区域,氮气在 HKUST-1 试样上的吸附等温线随压力快速上扬后进入平台,说明

该试样富集有孔径较小的微孔;而同样在此压力区域,氮在 MIL-101(Cr)和 AX-21 活性炭上的吸/脱等温线变化趋势相似,可以认为两种试样在微孔区域的孔容相近。随着压力增大,氮在 MIL-101(Cr)和 AX-21 活性炭试样上的吸附量均增大,但其在

MIL-101(Cr)试样上的吸附量比其在AX-21活性炭上的大,表明在中微孔区域,MIL-101(Cr)的比表面积和孔容均比AX-21活性炭的大。试样的孔径分布见图4(b)。从图4(b)可知, HKUST-1试样的孔主

要集中于孔径为0.6~0.8 nm的超微孔区域,AX-21活性炭和MIL-101(Cr)除了在此区域富集了超微孔外,在0.8~2.0 nm区域也富集了孔,其中,MIL-101(Cr)试样上富集的孔更多,比孔容积更大。

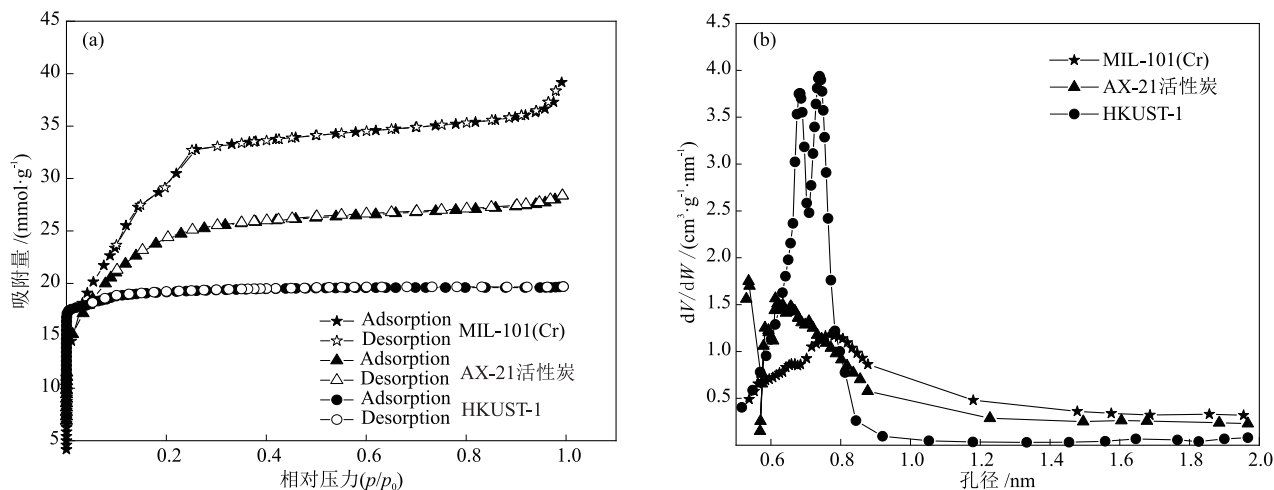


图4 试样的氮吸/脱附等温线(a)和由H-K方程计算的孔径分布(b)

Fig. 4 Nitrogen adsorption/desorption isotherms (a) and pore size distributions calculated by H-K equation (b) of samples

根据图4数据确定的试样主要织构参数见表2。

表2 试样的织构参数

Table 2 Textural parameters of samples

试样	比表面积/(m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	平均孔径/nm	比微孔容积/(cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> )
MIL-101(Cr)	2528	1.01	0.78
AX-21 活性炭	1974	0.82	0.71
HKUST-1	1671	0.71	0.65

由表2可知,MIL-101(Cr)试样的比表面积和比微孔容积均较大,其在微孔区域内的平均孔径为1.01 nm,相对而言,AX-21活性炭的比表面积和比微孔容积比HKUST-1更大。显然,表2中主要织构参数的大小与图4中曲线的变化趋势相吻合。对比相关文献可发现<sup>[3,22]</sup>,MIL-101(Cr)、HKUST-1和AX-21活性炭试样的比表面积通常为2500~3200 m<sup>2</sup>/g、1500~2000 m<sup>2</sup>/g和1800~2500 m<sup>2</sup>/g,因此可以认为

本文测试的3种试样的主要织构参数与文献报道的具有可比性。

### 3.2 吸附特性分析

根据相关文献<sup>[23-24]</sup>,除了吸附质所在的温度区间和压力范围,吸附质在吸附剂上的吸附特性还与吸附剂的结构密切相关,并可通过吸附质在吸附剂上的吸附热来体现吸附作用的强弱。

#### 3.2.1 极限吸附热

HYSYS模拟计算确定的储罐内BOG的温度为160~163 K,而BOG在储罐内吸附时由于吸附热和压缩产热的影响,其吸附过程为变温变压过程,而确定吸附热又需考虑温度变化的影响<sup>[25]</sup>。在极低压力区域,甲烷在MIL-101(Cr)、AX-21活性炭和HKUST-1上的吸附等温线见图5,通过线性标绘确定亨利定律常数后,标定的极限吸附热见图6。

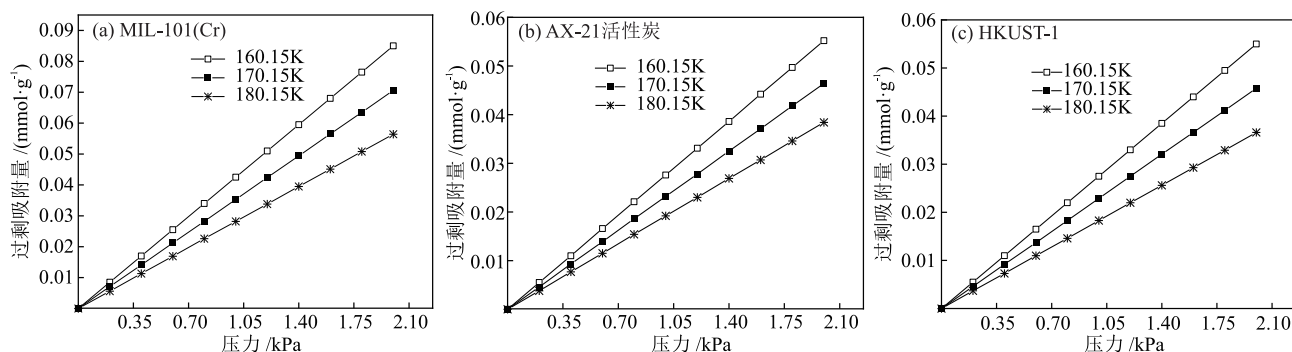


图5 在极低压力区域试样上甲烷的吸附等温线

Fig. 5 Adsorption isotherms of methane on samples within very low pressure regions

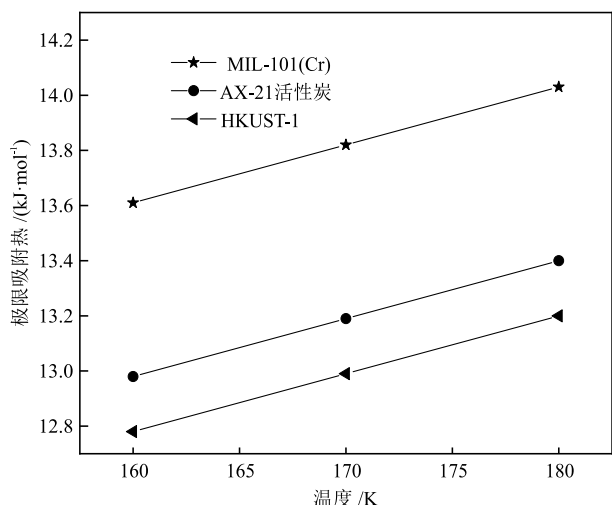


图6 试样上甲烷的极限吸附热

Fig. 6 Limit isosteric heats of methane adsorption on samples

由图6可知,甲烷在试样上的极限吸附热均随温度变化,温度升高时极限吸附热增大。其中,甲烷在MIL-101(Cr)试样上的平均极限吸附热为13.82 kJ/mol,而其在AX-21活性炭和HKUST-1上的分别为13.19 kJ/mol和12.99 kJ/mol。由于极限吸附热为零表面遮盖率时吸附质在吸附剂上的吸附热,

其数值大小与吸附质受到吸附作用的强弱有关。可以认为,相对于AX-21活性炭和HKUST-1, MIL-101(Cr)对甲烷具有更强的吸附作用,这可归因于试样主要织构参数的差异。由表2可知, MIL-101(Cr)试样具有最大的比表面积和比微孔容积,由此增强了BOG中甲烷在该试样上的物理吸附<sup>[26]</sup>。

### 3.2.2 吸附平衡

BOG吸附的工程设计中,除了需要参考极限吸附热的数值大小,还需要能在较高压力区间准确预测吸附量的吸附模型进行系统设计,同时还需要通过等量吸附热的大小来优化系统的热管理措施<sup>[27-28]</sup>。在较高压力区域,甲烷在MIL-101(Cr)、AX-21活性炭和HKUST-1上的吸附等温线见图7。由图7可知,在160~180 K、0~1.5 MPa,甲烷在试样上的吸附行为均与I型吸附等温线的特征相吻合。其中,甲烷在MIL-101(Cr)上的吸附量最大。这进一步表明,由于测试的温度区间低于甲烷的临界温度(190.5 K), MIL-101(Cr)试样较大的比表面积和微孔容积增大了甲烷吸附与凝聚的空间,因此增大了吸附量。

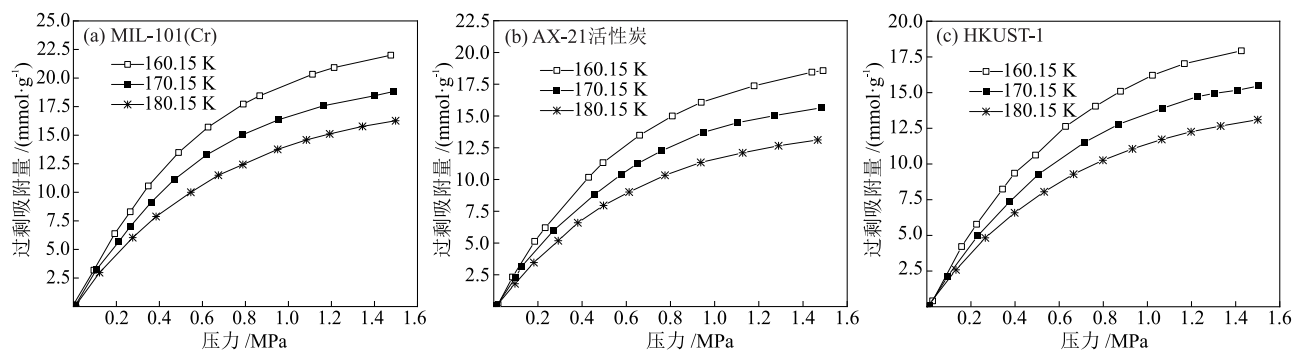


图7 试样上甲烷的吸附等温线

Fig. 7 Adsorption isotherms of methane on samples

两吸附方程参数的拟合结果见表3和表4,对应的平均相对误差见图8。

表3 D-A方程拟合参数

Table 3 Fitted parameters of D-A equation

试样	T/K	$n_m / (\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1})$	$E / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1})$	$q$
MIL-101(Cr)	160	25.12	4380	1.85
	170	24.68	4210	1.82
	180	24.25	4050	1.78
AX-21 活性炭	160	23.25	3980	1.65
	170	22.82	3820	1.62
	180	22.40	3650	1.58
HKUST-1	160	22.85	4120	1.75
	170	22.42	3950	1.72
	180	21.98	3780	1.68

表4 Toth方程拟合参数

Table 4 Fitted parameters of Toth equation

试样	$n_m / (\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1})$	$\lambda$	$Q / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$t_0$	$\alpha$	$b_\infty / \times 10^{-2} \text{MPa}^{-1}$
MIL-101(Cr)	22.58	0.02	12.5	0.82	0.05	1.85
AX-21 活性炭	18.58	0.02	11.8	0.74	0.04	1.63
HKUST-1	18.42	0.02	11.2	0.75	0.04	1.52

由图8可知,对于测试的吸附平衡数据,Toth方程预测结果的平均相对误差为0.346%,而D-A方程的为0.861%,运用Toth方程预测吸附平衡数据的精度提高了约2.49倍。与此同时,Toth方程和D-A方程预测结果相对误差的标准差分别为0.12%和0.25%,Toth方程预测数据的平均相对误差的波动

幅度仅为D-A方程的48%。上述表明,由于充分考虑了温度变化对方程参数与表面能量不均匀性的影响,Toth方程预测甲烷吸附平衡数据具有更高的精度<sup>[12,28]</sup>。

通过Toth方程和式(12)确定的等量吸附热见图9。由图9可知,在实验范围内,甲烷在MIL-101(Cr)、AX-21活性炭和HKUST-1上的等量吸附热分别为5.04~13.32 kJ/mol、5.32~12.40 kJ/mol和5.50~9.84 kJ/mol,对应的平均值分别为6.33 kJ/mol、6.28 kJ/mol和6.24 kJ/mol。甲烷在MIL-101(Cr)试样上的平均等量吸附热最大,同样说明了甲烷在MIL-101(Cr)试样上受到的吸附作用最强,这与甲烷在试样上极限

吸附热数值大小蕴含的信息相吻合。可以认为,在构建船舶LNG-BOG-ANG系统时,选择MIL-101(Cr)作为吸附剂具有合理性。

由Toth方程计算了甲烷在试样上的UC,结果见表5。由表5可知,在160~180 K、0.3~1.5 MPa区域,甲烷在MIL-101(Cr)、AX-21活性炭和HKUST-1上UC的最大值分别为12.34 mmol/g、10.65 mmol/g和10.57 mmol/g,对应的平均值分别为12.23 mmol/g、9.14 mmol/g和9.07 mmol/g。可以发现,在与BOG相对应的温度区间和压力范围内,甲烷在MIL-101(Cr)试样上的UC最大,以MIL-101(Cr)作为BOG吸附剂具有更好的循环吸脱附性能。

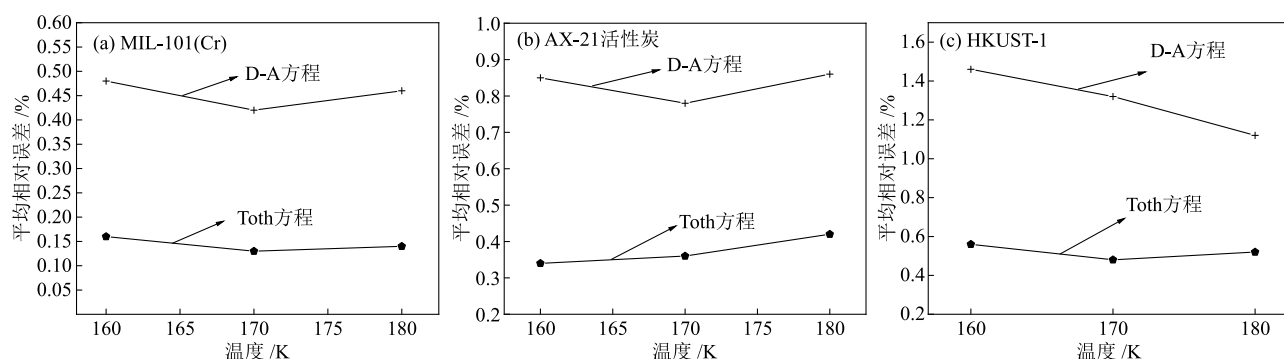


图8 方程预测吸附平衡数据的平均相对误差

Fig. 8 Mean relative errors of adsorption equilibrium data predicted by equations

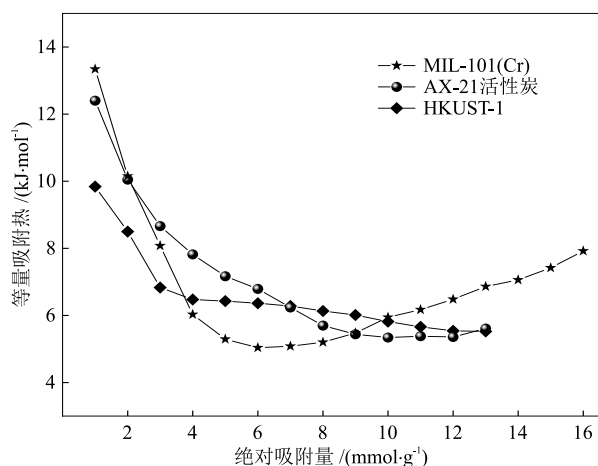


图9 甲烷在试样上的等量吸附热

Fig. 9 Isothermic heats of methane adsorption on samples

表5 试样上甲烷的UC

Table 5 UC of methane on samples

试样	最大UC/(mmol·g <sup>-1</sup> )	平均UC/(mmol·g <sup>-1</sup> )
MIL-101(Cr)	12.34	12.23
AX-21 活性炭	10.65	9.14
HKUST-1	10.57	9.07

## 4 结论

为提高LNG船舶营运的安全性和经济性,研究采取了以ANG吸附LNG储罐内BOG并作为动力系统燃料供应主路的技术路线。首先,根据营运船舶及其燃料供应系统结构,通过HYSYS软件建立了燃料供应系统模拟模型,并就其LNG储罐在典型充装率下,计算分析了储罐内BOG的温度与压力变化曲线。其次,开展BOG中主要组分(甲烷)在典型吸附剂上吸附等温线的测试与分析,综合比较了吸附剂的性能,得到如下主要结论。

(1)LNG储罐内BOG的温度与压力变化与其充装率有关。对于容量为5 m<sup>3</sup>的C型储罐,在充装率为20%~90%时,BOG压力随储存时间呈近似线性增长。安全存储时间与充装率有关,充装率为20%时,BOG压力上升至储罐设计压力所需的时间为2.5 d左右,充装率为90%时则延长至7 d。在船舶航行期间,储罐内BOG的温度和压力变化范围分别为160~163 K、0~1.1 MPa。

(2)对于LNG释放的BOG在典型吸附剂上的

吸附平衡, Toth 方程具有更高的预测精度。在与 BOG 对应的温度区间和压力范围内, 对于其中主要组分甲烷在 MIL-101(Cr)、AX-21 活性炭和 HKUST-1 上的吸附平衡, Toth 方程预测吸附平衡数据的精度比 D-A 方程提高了约 2.49 倍, Toth 方程预测数据的平均相对误差的波动幅度也仅为 D-A 方程的 48%。

(3) 根据对 BOG 的吸附容量和吸附热的比较, 选用 MIL-101(Cr) 吸附船舶 LNG 释放的 BOG 更具有可行性。在 160~180 K、0~1.5 MPa, 甲烷在 MIL-101(Cr) 上的平均极限吸附热和平均等量吸附热分别为 13.82 kJ/mol 和 6.33 kJ/mol, 均大于 HKUST-1 和 AX-21 活性炭; 甲烷在 MIL-101(Cr) 上的平均 UC 为 12.23 mmol/g, 也大于 HKUST-1 和 AX-21 活性炭。

### 参考文献

- [1] XIA M J, YAO S G, LI C, et al. Exergy, energy, economy analysis and multi-objective optimization of a comprehensive energy utilization system for LNG-powered ships based on zero-carbon emissions [J]. *Case Studies in Thermal Engineering*, 2024, 53: 103783.
- [2] YAO X, SUN J, YAO S G. Design, thermodynamic and economic analysis, and optimization of a carbon capture integrated energy system for LNG-powered ships [J]. *Applied Thermal Engineering*, 2025, 267: 125728.
- [3] KAYAL S, SUN B C, CHAKRABORTY A. Study of metal-organic framework MIL-101(Cr) for natural gas (methane) storage and compare with other MOFs (metal-organic frameworks) [J]. *Energy*, 2015, 91: 772-781.
- [4] KIM S Y, KANG J H, KIM S I, et al. Extraordinarily large and stable methane delivery of MIL-53(Al) under LNG-ANG conditions [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 369: 806-812.
- [5] 王景心, 巨永林. 车载 LNG 绝热气瓶的 BOG 吸附回收装置设计与性能测试 [J]. *低温工程*, 2017, (1): 36-40.  
WANG J X, JU Y L. Design of LNG vehicle used insulation cylinder BOG adsorption recovery system [J]. *Cryogenics*, 2017, (1): 36-40.
- [6] YOON S H, MUN H, GA S B, et al. Modeling, screening, and techno-economic evaluation of metal-organic frameworks for boil-off gas capture during intercontinental transportation of LNG [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2025, 507: 160517.
- [7] ROSZAK E A, CHOROWSKI M. Exergy analysis of combined simultaneous liquid natural gas vaporization and adsorbed natural gas cooling [J]. *Fuel*, 2013, 111: 755-762.
- [8] YANG B F, ZHENG Q R, YANG S H. Analysis of discharging characteristics of the storage system by adsorption for boil off gas (BOG) from onboard LNG [J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2025, 79: 62-71.
- [9] YANG B F, ZHENG Q R, YANG S H. Development of adsorption storage systems for boil-off gas from LNG-powered ships based on typical adsorbents [J]. *Cryogenics*, 2025, 152: 104222.
- [10] 杨伟. 内河船舶柴油机油改气技术经济分析研究 [D]. 重庆: 重庆交通大学, 2019.  
YANG W. Technical and economic analysis of oil-to-gas project for an inland ship fueled with diesel [D]. Chongqing: Chongqing Jiaotong University, 2019.
- [11] 朱子文, 郑青榕, 陈武, 等. 氢在活性炭、石墨烯和金属有机骨架上的吸附平衡 [J]. *燃料化学学报*, 2018, 46(5): 625-632.  
ZHU Z W, ZHENG Q R, CHEN W, et al. Analysis of the hydrogen adsorption behavior on the typical adsorbing materials [J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2018, 46(5): 625-632.
- [12] 王虎. 基于吸附式天然气 (ANG) 的典型 MOFs 结构改进与强化传热研究 [D]. 厦门: 集美大学, 2023.  
WANG H. Structural modification and heat transfer enhancement on typical MOFs for adsorbed natural gas (ANG) [D]. Xiamen: Jimei University, 2023.
- [13] ZHENG Q R, JI X W, GAO S, et al. Analysis of adsorption equilibrium of hydrogen on graphene sheets [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2013, 38(25): 10896-10902.
- [14] 郭栋, 李姗姗, 王虎, 等. 超临界甲烷在活性炭与典型金属有机骨架材料上的吸附平衡 [J]. *燃料化学学报*, 2023, 51(12): 1879-1888.  
GUO D, LI S S, WANG H, et al. Adsorption equilibrium of methane on activated carbon and typical metal organic frameworks [J]. 2023, 51(12): 1879-1888.
- [15] MENON P G. Adsorption at high pressures [J]. *Chemical Reviews*, 1968, 68(3): 277-294.
- [16] KAZI A R, WAI S L, HIDEHARU Y, et al. Experimental adsorption isotherm of methane onto activated carbon at sub- and supercritical temperatures [J]. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 2010, 55(11): 4961-4967.
- [17] DO D D. Adsorption analysis: Equilibria and kinetics [M]. London: Imperial College Press, 1998: 64-70.
- [18] STEPHAN G, MARCUS F, MARTIN H. Investigation of the optimum conditions for adsorptive hydrogen storage [J]. *Emergent Materials*, 2021, 4(5): 1295-1303.
- [19] MEEKS T, RYBOLT R. Correlations of adsorption energies with physical and structural properties of adsorbate molecules [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1997, 196 (1): 103-110.
- [20] CLARK A. The theory of adsorption and catalysis [M]. New York: Academic Press, 1970: 102-115.
- [21] FERREY G, MELLOTT-DRAZNIIEKS C, SERRE C. A chromium

- terephthalate-based solid with unusually large pore volumes and surface area [J]. *Science*, 2005, 309(5743): 2040-2042.
- [22] LUO Q X, AN B W, JI M, et al. Metal-organic frameworks HKUST-1 as porous matrix for encapsulation of basic ionic liquid catalyst: Effect of chemical behaviour of ionic liquid in solvent [J]. *Journal of Porous Materials*. 2015, 22(1): 247-259.
- [23] 郑青榕, BIRKETT G, DO D D. 甲烷在活性炭上吸附的实验及理论分析[J]. *天然气化工—C1 化学与化工*, 2009, 34(1): 41-45.
- ZHENG Q R, BIRKETT G, DO D D. Experimental and theoretical analysis of methane adsorption on activated carbon [J]. *Natural Gas Chemical Industry*, 2009, 34(1): 41-45.
- [24] 李明, 周理, 吴琴, 等. 多组分气体吸附平衡理论研究进展 [J]. *化学进展*, 2002, 14(2): 93-97.
- LI M, ZHOU L, WU Q, et al. Progress in predicting the equilibria of multi-component gas/solid adsorption [J]. *Progress in Chemistry*, 2002, 14(2): 93-97.
- [25] 郑青榕, 解晨, 高帅. 甲烷在活性炭上的吸附平衡及充气试验[J]. *天然气化工—C1 化学与化工*, 2013, 38(1): 20-25.
- ZHENG Q R, XIE C, GAO S. Adsorption equilibrium and charging test of methane on an activated carbon storage system [J]. *Natural Gas Chemical Industry*, 2013, 38(1): 20-25.
- [26] ZHAO G B, ZHENG Q R, ZHANG X, et al. Adsorption equilibrium and the effect of honeycomb heat exchanging device on charge/discharge characteristic of methane on MIL-101(Cr) and activated carbon [J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2020, 28: 1964-1972.
- [27] 赵国斌, 郑青榕, 张卫东, 等. 甲烷在 MIL-101 上的吸附平衡分析及充放气特性[J]. *燃料化学学报*, 2019, 47(12): 1529-1536.
- ZHAO G B, ZHENG Q R, ZHANG W D, et al. Adsorption equilibrium and charge/discharge characteristics of methane on MIL-101 [J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2019, 47(12): 1529-1536.
- [28] WANG H, ZHENG Q R. Structural modification and heat transfer enhancement on HKUST-1 for adsorbed natural gas [J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2025, 79(3): 109-119.