

甲烷在 MIL-101 上的吸附平衡分析及充放气特性

赵国斌, 郑青榕*, 张维东, 张 轩

(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)

摘 要: 为研制吸附储存天然气(ANG)用的金属有机框架物(MOFs) 选择 MIL-101(Cr) 试样进行甲烷的吸附平衡与充放气实验。试样由溶剂热法合成,经测试 77.15 K 氮吸附数据表征结构后,在温度 293–313 K、压力 0–100 kPa 和 0–7 MPa 条件下测试甲烷吸附平衡数据,运用亨利定律标绘和 Toth 方程确定甲烷在试样上的极限吸附热和绝对吸附量,比较了 Clausius–Clapeyron(C–C) 方程和 Toth 势函数计算的等量吸附热。最后,在工程应用对应的流率 10–30 L/min 对装填 940 g 试样、容积为 3.2 L 的适型储罐吸附床进行甲烷充放气实验。结果表明,甲烷在试样上的平均极限吸附热为 23.89 kJ/mol,测试范围内 Toth 方程预测的平均相对误差为 1.06%,由 C–C 方程和 Toth 势函数确定的平均等量吸附热分别为 15.51 和 13.56 kJ/mol;在有效充放气时间内,储罐在 10 和 30 L/min 流率时的总充/放气量分别为 347 L/338 L 和 341 L/318 L,放气率为 98.3% 和 94.1%。工程应用应选用 C–C 方程确定的等量吸附热,并采取慢充/放以增大充/放气量和提高吸附床脱气率。

关键词: MIL-101; 甲烷; 吸附平衡; 充放气

中图分类号: O647.32 **文献标识码:** A

Adsorption equilibrium and charge/discharge characteristics of methane on MIL-101

ZHAO Guo-bin, ZHENG Qing-rong*, ZHANG Wei-dong, ZHANG Xuan

(Provincial Key Laboratory of Naval Architecture & Ocean Engineering,
Institute of Marine Engineering, Jimei University, Xiamen 361021, China)

Abstract: For developing metal organic frameworks (MOFs) suitable for the storage of nature gas by adsorption, the MIL-101 (Cr) sample was synthesized by solvothermal method, with which the characterization by adsorption of nitrogen at 77.15 K and the adsorption equilibrium and charge/discharge of methane were conducted. The adsorption equilibrium data of methane on the sample were measured volumetrically at temperature range of 293–313 K within a pressure range of 0–100 kPa and 0–7 MPa, respectively. The limit isosteric heat of adsorption was determined by employing the Henry's law using the adsorption data at very low pressure region, and the absolute adsorption amounts of methane on the sample were determined via nonlinear fit of the adsorption data at high pressure range by using Toth's equation. Isosteric heats of methane adsorption were then calculated through Clausius–Clapeyron equation and Toth's potential function. The charge and discharge tests of methane were performed at a flow rate range of 10–30 L/min on a 3.2 L conformable vessel packed with samples about 940 g. The results show that the mean limit isosteric heat is 23.89 kJ/mol, and the average relative error of the result predicted by the Toth equation is about 1.06%. The mean isosteric heat of adsorption determined by Clausius–Clapeyron equation and Toth's potential function is about 15.51 kJ/mol and 13.56 kJ/mol, respectively. The results also reveal that the total amount of charge/discharge at the flow rate of 10 L/min and 30 L/min is about 347 L/338 L and 341 L/318 L, respectively, which are in correspondence with the ratios of discharge about 98.3% and 94.1%. It suggests that the isosteric heat of methane adsorption determined by Clausius–Clapeyron equation is more reasonable for practical applications, and slower charging/discharging with a smaller flow rate is beneficial to increasing the total amount of charge/discharge and the discharging of the adsorbent bed.

Key words: MIL-101; methane; adsorption equilibrium; charge and discharge

大气中二氧化碳含量在持续增加是目前全球最
关键的环境问题之一^[1]。天然气为理想燃料,其燃

烧过程二氧化碳排放量比传统石油减少 20%,同时
SO_x 和 NO_x 排放也会降低^[2]。天然气作为车用燃

Received: 2019-09-30; Revised: 2019-11-09.

* Corresponding author. Tel: 0592-6183533, Fax: 0592-6180332, E-mail: zhengqr@jmu.edu.cn.

The project was supported by National Natural Science Foundation of China (51979121), the Science and Technology Bureau of Xiamen (3502Z20173026).

国家自然科学基金(51979121) 厦门市科技计划(3502Z20173026) 项目资助

料瓶颈在于,在常温、低压条件下,天然气的体积能量密度未达到工程实际的要求,而压缩式天然气(CNG)需要附带昂贵的多级气体压缩机,液化天然气(LNG)要求温度低,两者均具有安全和高成本问题,吸附式天然气(ANG)由于在较低压力(3.0–4.0 MPa)下就有较高的能量储存密度而受关注^[3]。

高效吸附剂的开发是 ANG 应用过程面临的核心技术难题。从美国能源部(DOE)新近颁布的 ANG 应用的技术标准来看,常规多孔材料如沸石和活性炭对甲烷的吸附量均较低,无法达到实际应用要求^[4]。自 1997 年 Kondo 等^[5]尝试将金属有机框架物(MOFs)作为甲烷吸附剂以来,由于其具有较大的比表面积和孔隙率,热力学稳定且结构高度可调,以 MOFs 作为甲烷储存吸附剂的研究受到重视,并在材料制备与改性、计算机分子模拟、吸附床充放气数值模拟与实验等方面开展了研究。其中, Ma 等^[6]合成的 PCN-14 和 Dören 等^[7]合成的 IRMOF-993 上的甲烷储存密度均超过了 2005 年 DOE 制定的车载甲烷存储目标; Liang 等^[8]在引入精细介孔结构的条件下提高储存压力, ST-2 材料的甲烷储存容量达到了 $289 \text{ cm}^3(\text{STP})/\text{cm}^3$ 、 0.576 g/g ,同时论证了微孔结构对甲烷吸附的关键作用; Ferey 等^[9]合成的类分子筛型 MOFs 材料—MIL-101,可以暴露在空气中数月保持骨架不坍塌,体现出比活性炭优越的甲烷储存性能^[2,10]。在计算机分子模拟方面, Thornton 等^[11]建立了 5000 多个可计算多孔 MOFs 结构的数据库,并由蒙特卡罗模拟确定了甲烷在此类吸附剂上等量吸附热的数值范围; Wilmer 等^[12]筛选了 137953 种假想的 MOFs,从中确定甲烷吸附性能优越的 MOFs; Chung 等^[13]基于分子模拟,比较了 6.5×10^5 种材料对甲烷的吸附率。与此同时,与高效吸附剂开发对应的吸脱附过程热效应管

理措施的优化配置也极为关键外,相应展开了甲烷在吸附床中充放气的试验与数值模拟,校验了吸附热管理措施^[10,14–18]。总的来说,以 MOFs 作为 ANG 吸附剂的工程应用尚需提高储存系统的体积能量密度,同时涉及吸附剂成型^[19]与储罐结构的优化匹配^[20],但展开上述问题的研究又有赖于天然气在 MOFs 上的吸附平衡及充放气特性的基础实验数据。

基于上述考虑,本研究在前期研究的基础上^[21]选择了遇水稳定性较好的 MIL-101 作为甲烷吸附剂并通过溶剂热法合成,在准确测试的甲烷吸附平衡数据的基础上,比较不同方法确定的甲烷在试样上的等量吸附热。其次,设计兼顾传热和容积利用率特点的适型储罐,在与发动机实际供气量对应的充放气流率下对储罐内 MIL-101 吸附床进行充放气实验,进而为吸附剂成型和传热强化提供技术数据。

1 实验部分

1.1 材料的制备与表征

MIL-101 由溶剂热法制备,制备包括合成、纯化和活化三个过程。制备过程如下:将 18 g $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 和 7.38 g H_2BDC 在超声波震荡下充分溶解于 225 mL 去离子水中,在内衬为聚四氟乙烯的 300 mL 不锈钢高压反应釜中 220°C 下加热 18 h,将所得绿色溶液由索氏提取法在乙醇中提取未反应的 H_2BDC ;绿色沉淀用 DMF 在 60°C 下洗涤两次,每次 12 h。最后用无水乙醇洗涤两次去除多余的 DMF,得到呈绿色的 MIL-101 晶体。

图 1 分别显示了由 Micromeritics 3Flex 全自动微孔吸附仪测试的 N_2 在样品上的吸附等温线和由 Horvath-Kawazoe 法确定的孔大小及分布(PSD),通过 BET 法标绘确定 MIL-101 比表面积约为 $3141 \text{ m}^2/\text{g}$ 。

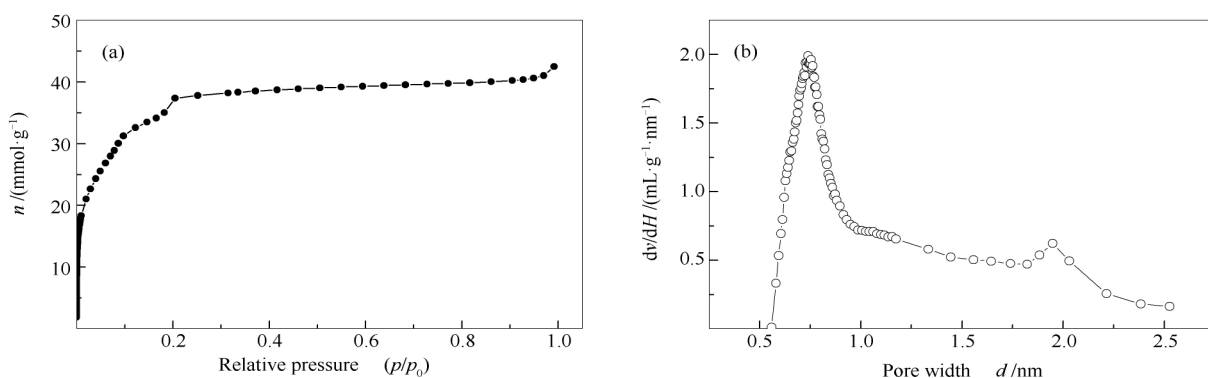


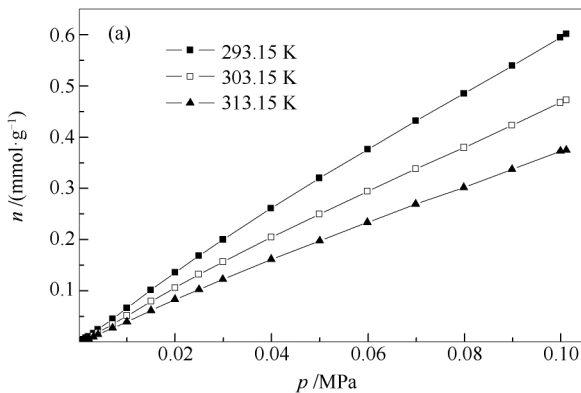
图 1 77.15 K 氮在 MIL-101 上的吸附等温线(a)及 MIL-101 的孔大小与分布(b)

Figure 1 Isotherm (a) of nitrogen at 77.15 K on MIL-101 and the PSD (b) of the MIL-101

图 1(a) 中, 吸附等温线为 I 型, 即所合成的 MIL-101 是以微孔为主的材料。由图 1(b) 可知, MIL-101 富含孔径集中于 0.74 nm 的微孔。考虑到适合于甲烷吸附的孔处于 2-3 倍的甲烷运动分子直径的孔宽, 即约 0.7-1.1 nm^[22]; 进一步通过 XRD 测试确定制备 MIL-101 试样的晶体密度和堆积密度分别为 0.8 和 0.4 g/cm³。由以上可知, 此次制备的 MIL-101 试样有利于甲烷吸附。

1.2 吸附平衡测试

为确定甲烷在制备 MIL-101 试样上的等量吸



附热和分析其吸附平衡, 本研究在温度 293.15-313.15 K、压力 0-7 MPa 测试甲烷的吸附等温线。图 2(a) 为使用 Microeritics 3Flex 测试甲烷在制备 MIL-101 试样上的吸附等温线, 图 2(b) 为运用 Setaram PCT Pro E&E 气体吸附仪测试的吸附等温线。由图 2(a) 可知, 在低压下, 甲烷的吸附量随着平衡压力的增大呈线性增长, 符合 Henry 定律^[23]; 在较高压力区间, 甲烷在 MIL-101 上的过剩吸附等温线属于 I 型曲线。

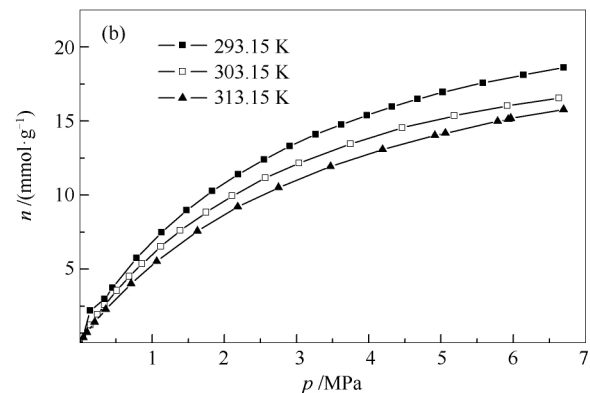


图 2 甲烷在 MIL-101 上低压区域(a)和高压区域(b)的吸附等温线

Figure 2 Isotherms of methane adsorption on MIL-101 at low pressure (a) and high pressures(b)

1.3 MIL-101 吸附床充放气实验

为强化传热和提高储存空间的容积利用率, 在以往研究的基础上^[24], 本实验设计容积为 3.2 L 的扁平状吸附储罐, 储罐及其测温热电偶布置示意图见图 3。储罐材质为 0Cr18Ni9 钢, 测温选择 Omega 公司的 T 型热电偶, 装填 940 g 的 MIL-101 前需在 120 °C 下真空脱气 12 h。

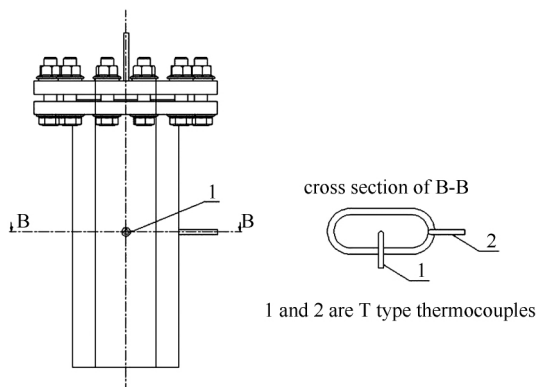


图 3 储罐剖面结构与热电偶布置示意图

Figure 3 Schematic diagram of the structure of a conformable tank and the layout of the thermocouples

流率稳定, 需不断调节进气口和排气口的稳压阀, 使进气压力与储罐内压力差值恒定。在每次实验结束后下次实验开始前, 系统均需在 120 °C 下真空脱气 6 h 以驱除残留水蒸气及其他杂质气体。

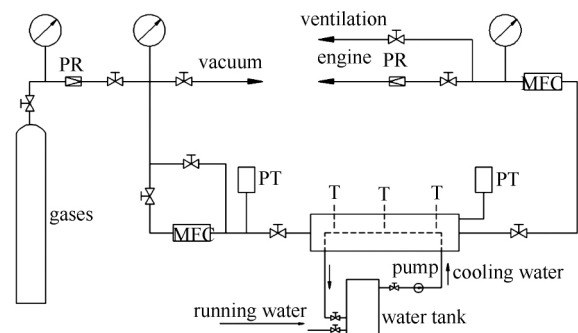


图 4 燃气充放气平台示意图

Figure 4 Schematic diagram of the test rig for charging and discharging of the fuel gas

ANG 储罐拟为实验室中的船用 C4190Z_{IC}-2 型柴油机供气, 在选择充放气流量时, 以柴油机在负荷正常变化区域的耗油率为依据, 通过等热值换算确定 ANG 储存系统的充放气流率, 确定与耗油率对应的天然气流率为 10-30 L/min^[25]。为此, 分别选择流率 10、30 L/min 进行充放气实验。为确保系统

的气密性和验证 MIL-101 结构稳定性,在甲烷的充放气之前,用压力为 6.5 MPa 的高纯氮气在 10–30 L/min 的流率下进行充放气实验,由质量流量计累计的充放气总量来评判系统的气密性和 MIL-101 结构的稳定性。

2 结果与讨论

2.1 吸附平衡

极限吸附热是平衡压力趋于零时的等量吸附热,此时的吸附等温线满足 Henry 定律。

$$n = H_p \cdot p \quad (1)$$

式中 H_p 为 Henry 定律常数。通过图 2(a) 数据的线性标绘可确定各个温度下的 Henry 定律常数 H_p 。极限吸附热 q_{st0} 与亨利定律常数之间有如下关系^[26],

$$q_{st0} = RT + R \left(\frac{d \ln H_p}{d \left(\frac{1}{T} \right)} \right) \quad (2)$$

由式(1)和(2)确定结果一并列于表 1 中。

表 1 极低压力下甲烷在 MIL-101 样品上的热力学参数
Table 1 Thermodynamic parameters of methane adsorption on MIL-101 sample at very low pressure

T/K	$H_p / (\text{mmol} \cdot \text{Pa}^{-1} \cdot \text{g}^{-1})$	$q_{st0} / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$Q_{adv} / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$
293.15	5.74×10^{-6}	23.81	
303.15	4.27×10^{-6}	23.89	23.89
313.15	3.28×10^{-6}	23.98	

由容积法的原理测试的为过剩吸附量,而具有工程实际意义的绝对吸附量,根据 Gibbs 对吸附的定义,两者之间具有如下关系^[27]:

$$n_{exc} = n_{abs} - v_a \cdot \rho_g = v_a \cdot \rho_a - v_a \cdot \rho_g = n_{abs} \left(1 - \frac{\rho_g}{\rho_a} \right) \quad (3)$$

式中 n_{exc} 为过剩吸附量; n_{abs} 为绝对吸附量; v_a 为吸附相比容; ρ_a 为吸附相密度; ρ_g 为吸附质分子的本体相密度,甲烷的气相密度可由 NIST 流体数据库查出。

根据以往的研究结果^[28],本研究继续选用 Toth 方程确定与各吸附平衡压力对应的绝对吸附量,Toth 方程为:

$$n_{abs} = n_m \frac{bf}{[1 + (bf)^t]^{1/t}} \quad (4)$$

式中 n_m 为饱和吸附量; b 为方程常数; f 为与平衡压力对应的逸度,对于甲烷,本研究由 RKS 方程计算^[29]; t 为反映吸附剂表面能量不均匀性的参

数。通过使用 Matlab 拟合工具对 Toth 方程进行拟合,确定相关参数。在此次实验范围内,Toth 方程预测结果的平均相对误差为 1.06%,具体参阅文献^[30] 结果见图 5。

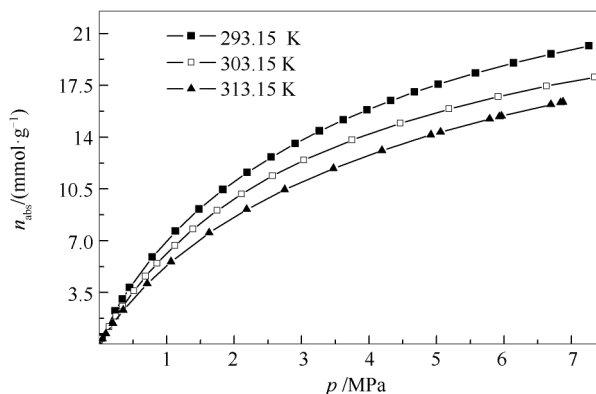


图 5 甲烷在 MIL-101 上的绝对吸附等温线
Figure 5 Isotherms of absolute adsorption amount of methane on MIL-101

2.2 等量吸附热

等量吸附热可通过 Clausius-Clapeyron (C-C) 方程计算^[31]:

$$\left(\frac{d \ln p}{dT} \right)_n = \frac{q_{st}}{RT^2} \quad (5)$$

由于为甲烷在超临界温度区域的高压吸附,标绘时选择与平衡压力对应的逸度以减少误差,即有:

$$q_{st} = -\Delta H = -R \left[\frac{d \ln f}{d(1/T)} \right]_n \quad (6)$$

式中 ΔH 为吸附质分子在吸附过程的焓变化量,等量吸附热也可通过 Toth 势函数方程确定^[32]:

$$q_{st} = RT \ln \left(\frac{p_s}{p} \times (bp)^t \right) + \lambda + zRT \quad (7)$$

$$p_s = p_c \left(\frac{T}{T_c} \right)^2 \quad (8)$$

式中 p_s 是虚拟饱和蒸汽压; λ 为吸附热修正项,其值为汽化潜热值,甲烷的汽化潜热约为 8.2 kJ/mol; z 为压缩因子,可由 SRK 方程获得; b 与 t 为 Toth 方程中的参数。

在测试的平衡吸附量范围内,通过绝对吸附量再由 C-C 方程计算的等量吸附热和运用 Toth 势函数计算的等量吸附热一并列于图 6。由图 6 可知,在实验范围内,C-C 方程确定的等量吸附热数为 14.08–19.36 kJ/mol,平均值为 15.51 kJ/mol;由 Toth 势函数计算 293.15、303.15 和 313.15 K 下甲烷在 MIL-101 上的等量吸附热分别为 11.50–16.55、12.23–16.49 和 12.88–16.32 kJ/mol,等量吸附热平均值分别为

13.06、13.69 和 13.92 kJ/mol。显然, C-C 方程确定的等量吸附热数值比 Toth 势函数的计算值大。此外, 在初始吸附阶段 C-C 方程和 Toth 势函数计算值均随吸附量的增加而减小, 体现了甲烷在能量不均匀表面吸附的特征; 但随吸附量的继续增大, C-C 方程计算值增大而 Toth 势函数计算值继续减小, 这说明 Toth 势函数计算值无法体现出吸附量增大时、被吸附甲烷分子间相互作用能增大的特点。

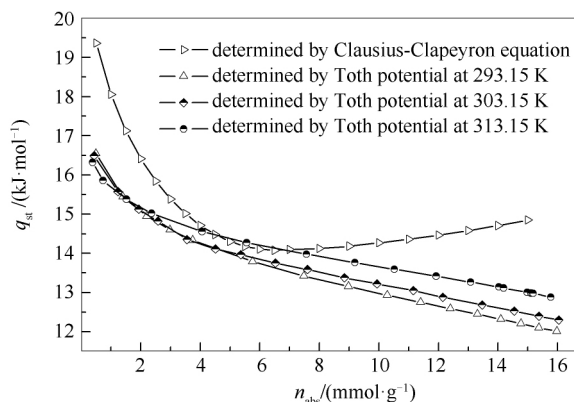
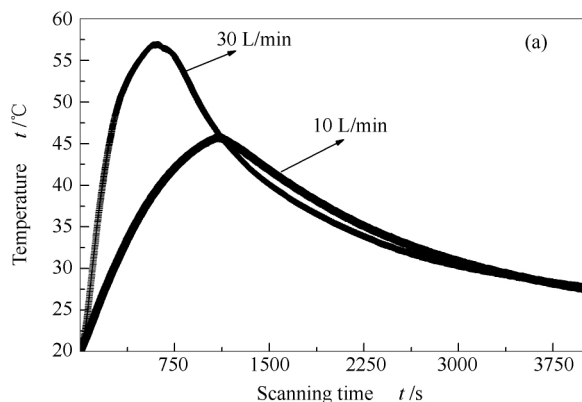


图 6 由 Clausius-Clapeyron 方程 (a) 和 Toth 势函数 (b) 计算的甲烷在 MIL-101 上的等量吸附热

Figure 6 Isosteric heat of methane adsorption on MIL-101 determined by Clausius-Clapeyron (a) and Toth potential function (b)

从式 (7) 中可发现, Toth 势函数中将吸附相定义成液相或类液相, 并且引入了气化潜热值, 而对于



发生在超临界温度区域的甲烷高压吸附, 由于吸附相为密集的压缩气体, 引入如此假设必然会对结果带来误差。因此, 虽然由 Toth 函数可以计算各温度下的等量吸附热, 而 C-C 方程需要至少两条吸附等温线才能计算出, 但后者的计算结果为一定温度和吸附量范围内等量吸附热的平均值, 工程应用时选择 C-C 确定值有更高的精度。

2.3 充放气过程

充放气流率由 10 L/min 提高至 30 L/min 时, 吸附床中心与储罐壁面的温度变化见图 7 和图 8, 储罐内实际流量和压力的变化见图 9 和图 10。由图 7 可知, 增大充气流率时, 储罐中心与壁面的温升增大、上升到对应极值的时间缩短, 由此将提高吸附床的平均温度, 如充气流率从 10 L/min 提高至 30 L/min 时, 在有效充气时间 3750 s 内, 储罐吸附床的平均温度上升 2.5 °C。统计图 9(a)、图 10(a) 中的流率变化曲线可以确定, 在有效充气时间 3750 s 内, 以 10 和 30 L/min 充气时的总有效充气量分别为 347 和 338 L, 在较小流率下充气可提高有效充气量。由于甲烷分子在吸附剂上的吸附平衡过程极快, 显然, 储罐在较高流率下充气时, 气体分子之间的压缩产热是引起吸附床温升增大的主要原因, 由此影响吸附床在有效时间内的充气量。因此, 在实际充气过程中, 应采取较小的充气流率, 尽可能减小压缩产热的影响, 进而增大有效进气量。

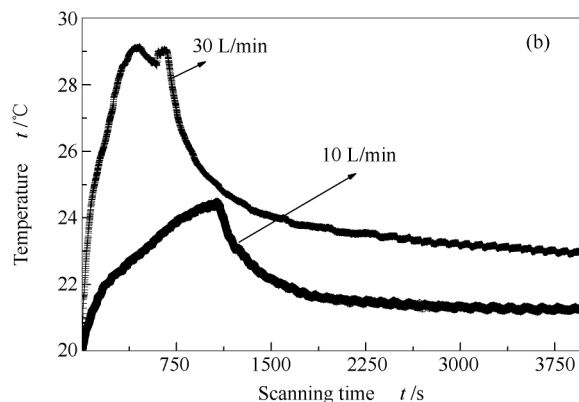


图 7 储罐中心 (a) 和壁面 (b) 在充气过程的温度变化

Figure 7 Variations of temperature at the center (a) and the wall (b) of the storage vessel during the charge

由图 8 可知, 储罐放气实验时, 储罐中心下降到最低温度的时间几乎不受放气流率变化的影响, 在流率为 10 和 30 L/min 放气时, 储罐中心下降到最低温度 -23 和 -11 °C 的时间均为 1050 s。对比图 8(a) 中曲线, 储罐中心在较大放气流率时降低到较低温度, 吸附床与环境之间的温差增大, 传热增强。

吸附床中心回温迅速, 从而使吸附床中心温度变化曲线陡峭。根据图 8(a) 和 8(b) 中的温度变化曲线, 可以确定在放气流率为 10 和 30 L/min 时, 在有效放气时间 3750 s 内, 储罐吸附床的平均温度为 8.5 和 3 °C; 根据图 9(b) 和 10(b) 确定的有效放气量为 341 和 318 L, 也就是说在未配备吸附热管理措

施的情况下,储罐吸附床在 10 和 30 L/min 放气流率下的放气率为 98.3%、94.1%。上述数据表明,由于在较高放气流率下脱气降低了吸附床的整体平均温度,在有效脱气时间内的脱气总量比小放气流率

时的小。考虑到实际工程应用中的脱气流率决定于发动机的动力需求,储罐吸附床脱气流率必须适配于工况,因此,必须设置吸附热效应管理措施以抑制温度波动的影响。

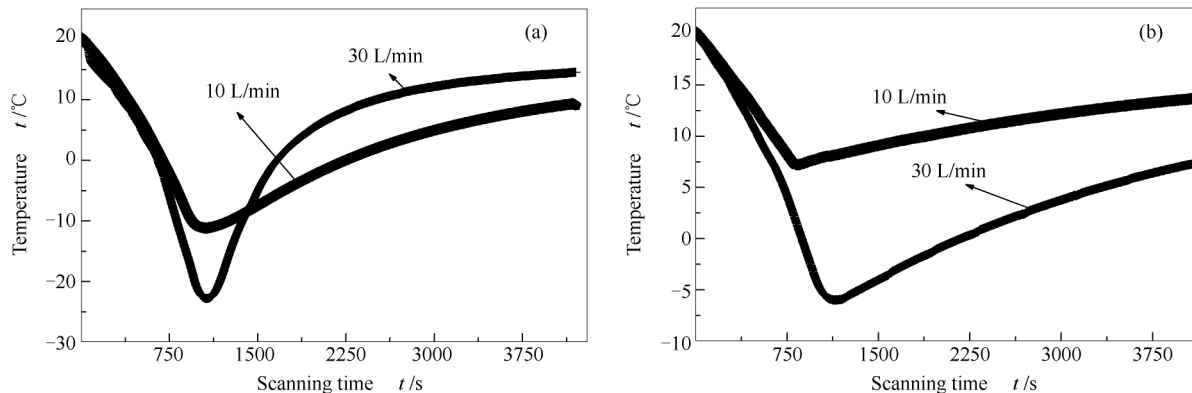


图 8 储罐中心 (a) 和壁面 (b) 在放气过程的温度变化

Figure 8 Variations of temperature at the center (a) and the wall (b) of the storage vessel during the discharge

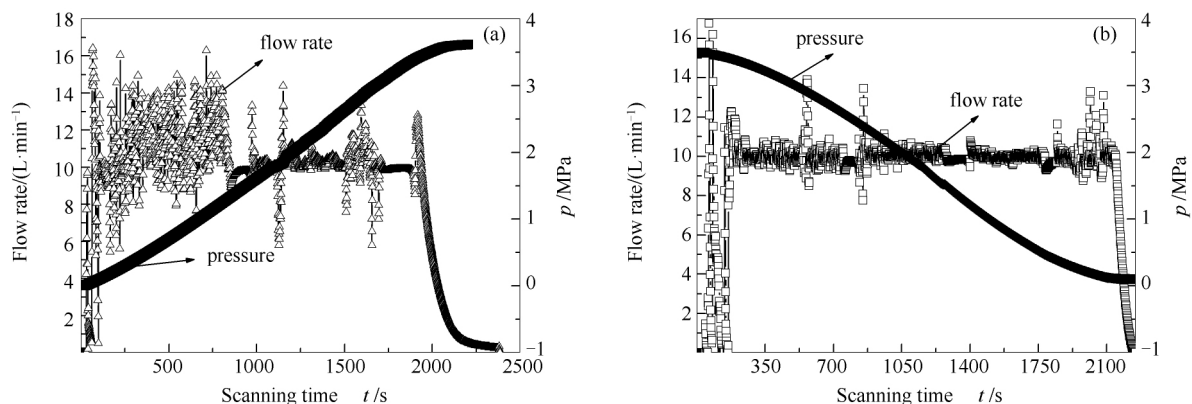


图 9 在流率为 10 L/min 下充气 (a) 与放气 (b) 过程流率与储罐内压力的变化

Figure 9 Flow rate and the pressure within the vessel during the charge (a) and discharge (b) processes at 10 L/min

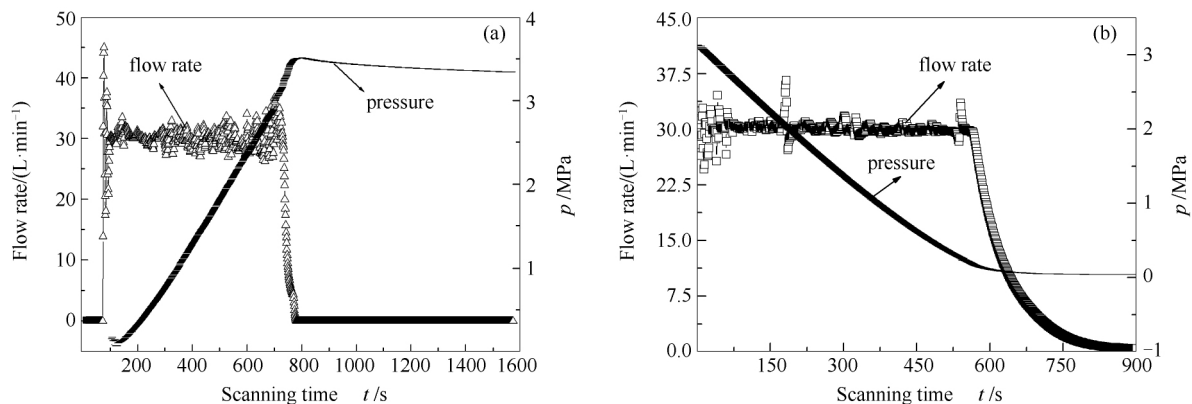


图 10 在流率为 30 L/min 下充气 (a) 与放气 (b) 过程流率与储罐内压力变化

Figure 10 Flow rate and the pressure within the vessel during the charge (a) and discharge (b) processes at 30 L/min

3 结 论

甲烷与 MIL-101 之间有较强的相互作用。在温度为 293.15–313.15 K、压力为 0–100 kPa 的条件

下,甲烷在 MIL-101 试样上的吸附等温线满足 Henry 定律,甲烷在样品上的平均极限吸热为 23.89 kJ/mol,与以往的实验数据相比较,甲烷在

MIL-101 上的平均极限吸附热略小于 MOF-5 (26.78 kJ/mol), 较 HKUST-1 (18.29 kJ/mol) 和 SAC-01 型活性炭 (23.07 kJ/mol) 的大^[33]。表明甲烷分子与 MIL-101 具有较强的相互作用, 由于 MIL-101 结构更稳定, MIL-101 材料用于甲烷吸附具有潜力。

C-C 方程确定的等量吸附热更能体现出甲烷在能量不均匀表面上的吸附特征。由 C-C 方程标绘在极低吸附量区域的等量吸附热与由 Henry 定律常数确定的极限吸附热数值接近, 确定的在较高吸附量区域的等量吸附热也体现了被吸附的吸附质分子间较强的相互作用。Toth 势函数方程计算时, 引入了吸附相为液相的假设, 并引入了吸附质的气化潜热, 计算结果无法体现在极低吸附量和较高吸附量下等量吸附热的数值变化特点。因此, 虽然 Toth 势函数方程能通过一条吸附等温线计算等量吸附

热, 但存在较大误差, 工程应用时应通过 C-C 方程来确定等量吸附热。

采取慢充和慢放可以提高 MIL-101 吸附床的充气总量和放气总量。在装填 940 g 的 MIL-101 适型储罐 10、30 L/min 流率下的甲烷充放气试验结果表明, 充气流率从 10 L/min 提高至 30 L/min 时, 在有效充气时间内的总有效充气量分别为 347 和 338 L; 在放气流率为 10 和 30 L/min 时, 储罐吸附床在有效放气时间内的有效放气量为 341 和 318 L; 在未配备吸附热管理措施的情况下, 储罐吸附床在 10 和 30 L/min 放气流率下的放气率为 98.3% 和 94.1%。在满足充放气流率要求的前提下, 应尽量减小充放气流率、配置吸附热效应管理措施以抑制吸附热效应。此外, 后续研究尚需改进质量流量计流量控制方式以减小充放气过程中流率的波动。

参考文献

- [1] ZHANG H D, DERIA P, FARHA O K, HUPP J T, SNURR R Q. A thermodynamic tank model for studying the effect of higher hydrocarbons on natural gas storage in metal-organic frameworks[J]. *Energy Environ Sci*, 2015, **8**(5): 1501-1510.
- [2] KAYAL S, SUN B, 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.
- [3] WU Y, TANG D, VERPLOEGH R J, XI H X, SHOLL D S. Impacts of gas impurities from pipeline natural gas on methane storage in metal-organic frameworks during long term cycling[J]. *J Phys Chem C*, 2017, **121**(29): 15735-15745.
- [4] KUMAR K V, PRESUU K, TITIRICI M M, RODRIGUEZ-RRINOSO F. Nanoporous materials for the onboard storage of natural gas[J]. *Chem Rev*, 2017, **117**(3): 1796-1825.
- [5] KONDO M, YOSHITOMI T, MATSUZAKA H, MATSUZAKA H, KITAGAWA S. Three-dimensional framework with channeling cavities for small molecules { $[M_2(4,4'-bpy)_3(NO_3)_4] \cdot xH_2O$ }_n ($M=Co, Ni, Zn$) [J]. *Angew Chem (Int Ed Engl)*, 1997, **36**(16): 1725-1727.
- [6] MA S, ZHOU H C. A metal-organic framework with entatic metal centers exhibiting high gas-adsorption affinity [J]. *J Am Chem Soc*, 2006, **128**(36): 11734-11735.
- [7] DÜREN T, SARKISOV L, YAGHI O M, SNURR R Q. Design of new materials for methane storage[J]. *Langmuir*, 2004, **20**(7): 2683-2689.
- [8] LIANG C, SHI Z, HE C T, TAN J, ZHOU H D, ZHOU H L, LEE Y J, ZHANG Y B. Engineering of pore geometry for ultrahigh capacity methane storage in mesoporous metal-organic frameworks[J]. *J Am Chem Soc*, 2017, **139**(38): 13300-13303.
- [9] FEREY C, MELLOTT-DRAZNEKS C, SERRE C, MILLANGE F, DUTOUR J, SURBLE S, MARGIOLAKI I. A chromium terephthalate-based solid with unusually large pore volumes and surface area [J]. *Science*, 2005, **309**(5743): 2040-2042.
- [10] BIMBO N, PHYSICK J A, NOGUERA-DIAZ A, PUGSLEY A, HOLYFIELD L T, TING V P, MAYES T J. High volumetric and energy densities of methane stored in nanoporous materials at ambient temperatures and moderate pressures[J]. *Chem Eng J*, 2015, **272**: 38-47.
- [11] THORNTON A W, SIMON C M, KIM J, KWON O, DEEG K S, KONSTAS K, PAS S J, HILL M R, WINKLER D A, HARANCZYK M, SMIT B. Materials genome in action: Identifying the performance limits of physical hydrogen storage [J]. *Chem Mater*, 2017, **29**(7): 2844-2854.
- [12] WILMER C E, LEAF M, LEE C Y, FARHA O K, HAUSER B G, HUPP J T, SNURR R Q. Large-scale screening of hypothetical metal-organic frameworks[J]. *Nat Chem*, 2011, **4**(2): 83-89.
- [13] CHUNG Y G, CAMP J, HARANCZYK M, SIKORA B J, BURY W, KRUNGLEVICIUTE V, YILDIRIM T, FARHA O K, SHOLL D S, SNURR R Q. Experimental metal-organic frameworks: A tool to enable high-throughput screening of nanoporous crystals[J]. *Chem Mater*, 2014, **26**(21): 6185-6192.
- [14] RAHMAN K A, LOH W S, CHAKRABORTY A, BIDYUT B S, WON G C, KIM C N. Thermal enhancement of charge and discharge cycles for adsorbed natural gas storage[J]. *Appl Therm Eng*, 2011, **31**(10): 1630-1639.
- [15] LIU S, SUN L, XU F, ZHANG J, JIAO C L, LI F, LI Z B, WANG S, WANG Z Q, JIANG X, ZHOU H Y, YANG L N, SCHICK C. Nanosized Cu-MOFs induced by graphene oxide and enhanced gas storage capacity[J]. *Energy Environ Sci*, 2013, **6**(3): 818-823.
- [16] SZCZESNIAK B, CHOMA J, JARONIEC M. Development of activated graphene-MOF composites for H₂ and CH₄ adsorption[J]. *Adsorpt*, 2019, **25**(3): 521-528.
- [17] RAHMAN K A, LOH W S, CHAKRABORTY A, SAHA B B, CHUN W G, LING K C. Thermal enhancement of charge and discharge cycles for adsorbed natural gas storage[J]. *Appl Therm Eng*, 2011, **31**(10): 1630-1639.

- [18] ZHENG Q R, ZHU Z W, WANG X H. Experimental studies of storage by adsorption of domestically used natural gas on activated carbon[J]. *Appl Therm Eng*, 2015, **77**: 134–141.
- [19] ZHOU Y P, WANG Y X, CHEN H H, ZHOU L. Methane storage in wet activated carbon: Studies on the charging/discharging process[J]. *Carbon*, 2005, **43**(9): 2007–2012.
- [20] PROSNIOWSKI M J, RASH T A, KNIGHT E W, GILLESPIE A K, STALLA D, SCHULZ C J, PFEIFER P. Controlled charge and discharge of a 40-L monolithic adsorbed natural gas tank[J]. *Adsorpt*, 2018, **24**(6): 541–550.
- [21] 朱子文. MOFs 储氢应用于船舶燃料电池电力推进系统的研究[D]. 厦门: 集美大学, 2019.
(ZHU Zi-wen. Research on the application of MOFs as hydrogen storage materials in fuel cell electric propulsion system for ships [D]. Xiamen: Jimei University, 2019.)
- [22] 曹达鹏, 高广图, 汪文川. 巨正则系综 Monte Carlo 方法模拟甲烷在活性炭孔中的吸附存储[J]. *化工学报*, 2000, **51**(1): 23–30.
(CAO Da-peng, GAO Guang-tu, WANG Wen-chuan. Grand canonical ensemble monte carlo simulation of adsorption storage of methane in inslit micropores [J]. *CIESC J*, 2000, **51**(1): 23–30.)
- [23] CLARK A. The Theory of Adsorption and Catalysis[M]. New York: Academic Press, 1970.
- [24] ZHENG Q R, ZHU Z W, FENG Y L, WANG X H. Development of composite adsorbents and storage vessels for domestically used adsorbed natural gas[J]. *Appl Therm Eng*, 2016, **98**: 778–785.
- [25] 骆婉珍. 船用混合燃料发动机燃烧过程数值模拟[D]. 厦门: 集美大学, 2015.
(LUO Wan-zhen. Numerical simulation of combustion process of an engine powered by mixing fuel [D]. Xiamen: Jimei University, 2015.)
- [26] MEEKS O R, RYBOLT T R. Correlations of adsorption energies with physical and structural properties of adsorbate molecules[J]. *J Colloid Interface Sci*, 1997, **196**(1): 103–109.
- [27] MENON P G. Adsorption at high pressures[J]. *Chem Rev*, 1968, **68**(3): 277–294.
- [28] BIMBO N, XU W, SHARPE J E, TING V P, MAYS T J. High-pressure adsorptive storage of hydrogen in MIL-101 (Cr) and AX-21 for mobile applications: Cryocharging and cryokinetics[J]. *Mater Des*, 2016, **89**: 1086–1094.
- [29] SOAVE G. Equilibrium constants from a modified redlich-kwong equation of state[J]. *Chem Eng Sci*, 1972, **27**(6): 1197–1203.
- [30] 张维东, 郑青榕, 王泽浩, 张轩. 甲烷在层状石墨烯和活性炭上的吸附平衡[J]. *燃料化学学报*, 2019, **47**(8): 1008–1015.
(ZHANG Wei-dong, ZHENG Qing-rong, WANG Ze-hao, ZHANG Xuan. Adsorption equilibrium of methane on layered graphite and activated carbon [J]. *J Fuel Chem Technol*, 2019, **47**(8): 1008–1015.)
- [31] 高帅, 郑青榕. 甲烷在活性炭上吸附平衡模型的研究[J]. *燃料化学学报*, 2013, **41**(3): 380–384.
(GAO Shuai, ZHENG Qing-rong. Comparisons of adsorption models for methane adsorption equilibrium on activated carbon [J]. *J Fuel Chem Technol*, 2013, **41**(3): 380–384.)
- [32] KLOUTSE A F, ZACHARIA R, COSSEMENT D, CHAHINE R, BALDERAS-XICOHTENCATL R, OH, H, STREPPPEL B, SCHLICHTENMAYER M, HIRSCHER M. Isothermic heat of hydrogen adsorption on MOFs: Comparison between adsorption calorimetry, sorption isothermic method, and analytical models[J]. *Appl Phys A*, 2015, **121**(4): 1417–1424.
- [33] 王泽浩. 甲烷在典型吸附材料上的吸附平衡研究[D]. 厦门: 集美大学, 2018.
(WANG Ze-hao. Studies of adsorption equilibrium of methane on typical materials [D]. Xiamen: Jimei University, 2018.)