

DOI: 10.19666/j.rlfed.202405108

金属有机架构物 Cu-BTC 低温吸附储氢 数值模拟研究

席肖桐¹, 田 绅¹, 郭璐娜¹, 陈六彪^{2,3}, 许成杨¹, 徐伟宸¹, 孙志利¹

(1.天津市制冷技术重点实验室天津商业大学, 天津 300134;

2.中国科学院理化技术研究所低温科学与技术重点实验室, 北京 100190;

3.中国科学院大学, 北京 100049)

[摘 要] 物理吸附储氢具有安全性能高、储氢密度大及充放氢速率快的优势, 是一种极具应用潜力的储氢方式, 其中金属有机架构物 (MOFs) 材料凭借其高度有序的孔隙结构和可调控特性已成为理想的吸氢材料。为探究吸附储氢过程热效应对储氢性能的影响, 首先建立了吸附储氢数值模型并进行验证, 随后对比分析了 Cu-BTC 与活性炭 AX-21 的储氢特性, 并探究不同温度下 Cu-BTC 的储氢能力。计算结果表明: 相较于 AX-21, 采用 Cu-BTC 作为吸附剂材料, 常温下储氢量提升了 12.8%; 将储氢温度降至 77 K 时, Cu-BTC 储氢的最高压力降至 0.97 MPa, 储氢质量相较于常温 300 K 提升了 174%。以上结论可为 Cu-BTC 材料储氢研究提供参考。

[关 键 词] 储氢; 吸附储氢; 金属有机架构物; Cu-BTC; 低温吸附

[引用本文格式]席肖桐, 田绅, 郭璐娜, 等. 金属有机架构物 Cu-BTC 低温吸附储氢数值模拟研究[J]. 热力发电, 2024, 53(9): 118-125. XI Xiaotong, TIAN Shen, GUO Luna, et al. Numerical simulation of hydrogen storage by adsorption on metal-organic framework Cu-BTC at low temperature[J]. Thermal Power Generation, 2024, 53(9): 118-125.

Numerical simulation of hydrogen storage by adsorption on metal-organic framework Cu-BTC at low temperature

XI Xiaotong¹, TIAN Shen¹, GUO Luna¹, CHEN Liubiao^{2,3}, XU Chengyang¹,
XU Weichen¹, SUN Zhili¹

(1.Tianjin Key Laboratory of Refrigeration Technology, Tianjin University of Commerce, Tianjin 300134, China;

2.Key Laboratory of Cryogenic Science and Technology, Technical Institute of Physics and Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China;

3.University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: Hydrogen storage by physical adsorption offers significant advantages, including high safety, high hydrogen storage density, and fast hydrogen charging and discharging rates, making it a highly promising method for hydrogen storage. Among the various materials, metal-organic frameworks (MOFs) have emerged as ideal hydrogen storage materials due to their highly ordered porous structures and tunable characteristics. To investigate the influence of thermal effects during the hydrogen adsorption process on storage performance, a numerical model of hydrogen storage by adsorption is established and validated. Subsequently, the hydrogen storage properties of Cu-BTC and activated carbon AX-21 tanks are analyzed and compared. Furthermore, the hydrogen storage capacity of Cu-BTC tank at different temperatures is explored. The results indicate that, compared with AX-21, the hydrogen storage capacity at room temperature increases by 12.8% when using Cu-BTC as adsorbent. When the storage temperature is reduced to 77 K, the maximum pressure in the Cu-BTC tank decreases to 0.97 MPa, and the hydrogen storage capacity increases by 174% compared with room temperature (300 K). These findings provide valuable insights for further research on the hydrogen storage capabilities of Cu-BTC materials.

收稿日期: 2024-05-22

基金项目: 天津市科学技术局科技帮扶提升重大项目 (22ZYCGSN00030)

Supported by: Science and Technology Assistance and Promotion Major Project of Tianjin Science and Technology Bureau (22ZYCGSN00030)

第一作者简介: 席肖桐 (1995), 女, 博士, 讲师, 主要研究方向为低温吸附传热传质特性, xixiaotong@tjcu.edu.cn.

Key words: hydrogen storage; hydrogen adsorption storage; metal-organic frameworks; Cu-BTC; low-temperature adsorption

随着全球能源危机和环境污染问题的日益严重, 高效、环保的绿色能源成为社会可持续发展的关键。氢作为一种清洁能源, 具有高能量密度和零碳排放的优势^[1-3]。然而, 氢的高效储存与运输是阻碍氢能广泛应用的主要瓶颈^[4-5]。

常见的储氢方法有高压气态储氢^[6-8]、液态储氢^[9-11]、固态储氢(包括金属氢化物、化学氢化物和物理吸附材料等)。相较于高压气态储氢与液态储氢方式, 物理吸附储氢具有安全性能高(储氢压力低)、储能密度大(大比表面积吸附剂)、可逆性强及运输便捷等优势^[12-15]。吸附剂材料对吸附储氢性能有着直接影响。近年来, 具有超高的比表面积、可调节的孔径和丰富的化学功能性的金属有机架构物(metal organic frameworks, MOFs), 在低温条件下的氢气吸附储存性能已成为当前固体储氢研究的热点^[16-20]。苯-1,3,5-三甲酸铜 $[\text{Cu}_3(\text{TMA})_2(\text{H}_2\text{O})_3]_n$, 也称 Cu-BTC 或 HKUST-1, 是一种典型的 MOF 材料。该类材料具有良好的亲水性能、多孔性和高孔容的“孔笼-孔道”骨架结构^[21-22], 在吸附储氢领域具有一定的应用潜力。

Letwaba 等人^[23]综述了 MOFs 的合成方法及其结构特性对氢气吸附性能的影响, 结果表明在相同孔体积下, 笼型 MOF 的孔占有率高于通道型 MOF, 总吸附量和孔隙体积呈正相关。Paz 等人^[24]以吸附势理论为基础, 考虑了吸附相的部分微孔容积填充量与吸附势的函数关系, 开发出一种改进的零维模型, 并依据 3 个实验案例完成对模型的验证。结果表明, 与其他常规储氢模式相比, 在储氢系统中储存等量氢气的情况下, 低温吸附工艺运行所需的能量与液化储氢工艺所需的能量相当。Peng 等人^[25]研究了翅片管吸附床的储氢性能, 讨论了无量纲翅片几何配置(如无量纲翅片数、高度、宽度和长度)对吸附床层温度、氢组分和储氢量的影响; 并利用机器学习构建了翅片几何参数与吸附储氢量间的关系, 通过遗传算法, 进一步确定了取决于吸附持续时间的最佳翅片配置, 为吸附床的设计与优化提供有效参考。Yang 等人^[26]利用 COMSOL Multiphysics 软件建立了吸附储氢罐内部的传热、传质模型, 对比分析了空罐和吸附罐的充氢过程, 计算结果表明, 在初始温度为 281 K, 存储压力为 50 MPa 条件下, 吸附罐在充氢过程中具有良好的稳

定性, 并且储氢量比空罐提高了 12.6%。此外, 通过对多孔材料孔隙结构与吸附特性研究, 证实提高孔隙率可有效提高存储容量, 吸附材料的吸附性能对储氢能力和温度分布有显著影响。

受限于严格的实验条件要求, 当前吸附储氢的研究多集中在仿真计算, 通过建立动态模型, 分析吸附储氢系统充放气过程的温度、压力变化, 探究系统储能特性。由于不同 MOF 材料对氢气的吸附特性各不相同, 为探究特定 MOF 储氢罐的热质传递参数规律, 本文基于 Cu-BTC 材料构建相关吸附储氢模型, 并对模型进行验证, 随后探究 Cu-BTC 材料吸附特性及吸附储氢温度对储氢性能的影响, 以期对吸附储氢系统吸附剂的选择提供参考。

1 吸附储氢数学模型

为探究金属有机架构物 Cu-BTC 的吸附能力及其吸附热效应对氢气存储性能的影响规律, 本文基于质量平衡、能量平衡、气体状态方程及吸附方程利用 MATLAB/Simulink 软件建立了吸附储氢罐的集中参数模型^[27]。

1.1 质量守恒方程

吸附储氢罐内氢的质量变化为:

$$\frac{dm_t}{dt} = \dot{m}_i - \dot{m}_o \quad (1)$$

式中: m_t 为储氢罐内氢的总质量; \dot{m}_i 和 \dot{m}_o 分别为流入与流出储氢罐的质量流率。

储氢罐内部填充吸附剂材料, 一部分氢以气态的形式存在于吸附剂颗粒的空隙间, 另一部分氢则被吸附在吸附剂的孔隙内。二者的数量关系为:

$$m_t = m_a + m_g \quad (2)$$

式中: m_a 为被吸附的氢质量; m_g 为空隙内的氢气质量。

1.2 能量守恒方程

在忽略氢气动能与势能的前提下, 吸附储氢罐的能量为:

$$\frac{dU}{dt} = \dot{m}_i h_i - \dot{m}_o h_o - \dot{Q} - \dot{W} + \frac{dm_a}{dt} \frac{\Delta H}{M_{\text{H}_2}} \quad (3)$$

$$U = (m_t c_v + m_s c_s + m_w c_w) T \quad (4)$$

式中: U 为整个系统的内能, 包括氢、吸附剂材料和不锈钢罐体的内能; h_i 和 h_o 为储氢罐进出口气体的

比焓; \dot{Q} 为系统与外界交换的热量; \dot{W} 为功量; ΔH 为吸附剂吸附氢气释放的等量吸附热; M_{H_2} 为氢的摩尔质量; 假设氢气和被吸附的氢的比热值相同, c_v 、 c_s 和 c_w 分别为氢、吸附剂材料和不锈钢罐壁的比热容; m_s 和 m_w 分别为吸附剂材料和不锈钢罐壁的质量。

储氢系统在充氢、放氢过程中, 与外界的功量交换 \dot{W} 为 0, 通过罐壁与外界的热量交换可由下式计算:

$$\dot{Q} = h_w A(T - T_f) \quad (5)$$

式中: h_w 为罐壁和外界的传热系数; A 为吸附储氢罐外表面积; T_f 为外界冷却介质温度。

1.3 吸附特性方程

1.3.1 Dubinin-Astakhov 吸附模型

氢气的吸附主要发生在微孔结构中。本文采用修正的 Dubinin-Astakhov (D-A) 模型描述 Cu-BTC 材料对氢气的吸附量特性:

$$n_a = n_{\max} \exp \left[- \left(\frac{RT}{\alpha + \beta T} \right)^m \ln^m \left(\frac{P_0}{p} \right) \right] \quad (6)$$

式中: n_a 为绝对吸附量; n_{\max} 为极限吸附量; R 为理想气体常数; T 为温度; α 为焓因子; β 为熵因子; P_0 为吸附温度下饱和蒸汽压; p 为压力; m 为与吸附剂表面特性有关的经验参数。

1.3.2 等量吸附热模型

吸/脱附过程伴随着放热与吸热效应, 吸附单位物质所释放的热量被认为是微分吸附热, 也就是等量吸附热, 可根据 Clausius-Clapeyron 方程计算获得:

$$\Delta H = -R \left[\frac{\partial \ln p}{\partial (1/T)} \right]_{n_a} \quad (7)$$

将 D-A 方程式(6)带入式(7), 通过数学变换可得:

$$\Delta H = a \left(\ln \frac{n_{\max}}{n_a} \right)^{\frac{1}{m}} \quad (8)$$

1.4 气体状态方程

在忽略气体体积与相互作用力的前提下, 理想气体的状态方程为:

$$pV = nRT \quad (9)$$

压缩因子常被用来描述实际气体与理想气体的偏差。图 1 显示了 77~300 K、0.01~20.00 MPa 范围内氢气的压缩因子。从图 1 可见, 在 15 MPa 以下, 压缩因子处于 0.95~1.12。综合考虑计算模型的

简易性与准确性, 本文选用理想气体状态方程描述储罐内氢气状态。

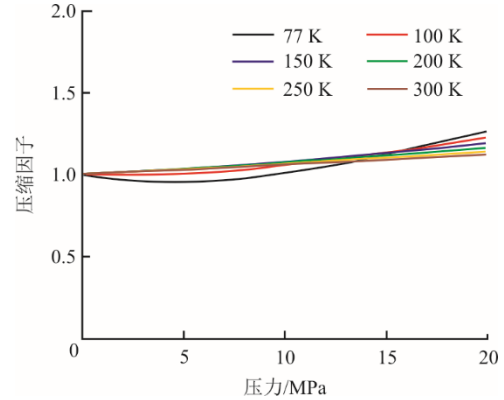


图 1 氢气压缩因子

Fig.1 The compression factor of hydrogen

2 几何模型建立与验证

2.1 吸附储氢罐几何模型及物性参数

本文采用加拿大三河城魁北大学氢能研究院吸附储氢实验研究中使用的储罐尺寸。吸附储氢罐结构如图 2 所示。



图 2 吸附储氢罐结构

Fig.2 Schematic of hydrogen storage tank

储罐体积为 2.5 L, 内径和外径分别为 46.9 mm 和 50.8 mm, 罐长材质为不锈钢。具体参数见表 1^[28]。

表 1 储罐物性参数

Tab.1 Physical property parameters of the tank

项目	数值
储罐质量 (仅罐壁) m_w/kg	3.714
外表面积 A/m^2	0.127 7
不锈钢密度 $\rho_w/(\text{kg}\cdot\text{m}^{-3})$	7 830
不锈钢比热容 $c_w/(\text{J}\cdot(\text{kg}\cdot\text{K}^{-1})^{-1})$	式(10)

低温下不锈钢比热变化显著, 为提高计算结果的准确性, 根据 NIST 数据库, 采用下式获得不锈钢的比热容^[28]:

$$c_w = 2.245\ 67 - 1.715\ 91 \times T + 0.112\ 68 \times T^2 - 0.001\ 06 \times T^3 + 4.413\ 2 \times 10^{-6} \times T^4 - 8.741\ 17 \times 10^{-9} \times T^5 + 6.694\ 55 \times 10^{-12} \times T^6 \quad (10)$$

表 2 为吸附剂材料 D-A 模型参数^[29], 其物性参数详见表 3^[28]。

表 2 D-A 模型参数
Tab.2 D-A model parameters

吸附剂材料	$n_{max}/$ (mol·kg ⁻¹)	$p_0/$ MPa	$\alpha/$ (J·mol ⁻¹)	$\beta/$ (J·mol ⁻¹)
AX-21	71.6	1 470	3 080	18.9
Cu-BTC	34.7	1 290	4 430	14.1

表 3 吸附剂材料的物性参数
Tab.3 Material properties of adsorbents

项目	AX-21	Cu-BTC
堆积密度/(kg·m ⁻³)	269	460
比热容/(J·(kg·K ⁻¹) ⁻¹)	825	式(11)
填充质量/kg	0.671	1.148
空隙率	0.490	0.298

为提高计算模型在低温区的准确性，使用下式获得 Cu-BTC 的比热容值^[30]：

$$C_{s,Cu-BTC} = -0.426 + 1.239 \times 10^{-2} \times T - 7.279 6 \times 10^{-5} \times T^2 + 2.427 \times 10^{-7} \times T^3 - 3.105 \times 10^{-10} \times T^4 \quad (11)$$

2.2 边界及初始条件

为验证吸附储氢模型的准确性，基于魁北克大学氢能研究院开展的吸附储氢实验^[28]（实验 20）设置储罐初始压力为 0.032 08 MPa，初始温度 302 K，吸附储罐外侧与常温水进行换热，换热系数为 36 W/(m²·K)，进出口的质量流率与实验条件保持一致，氢气质量流量见表 4。氢气焓值及比热通过 NIST 数据库获得。本文基于以上实验参数及吸附剂材料开展模型实验，进一步对 Cu-BTC 低温吸附储氢特性进行数值计算研究。

表 4 氢气质量流量
Tab.4 Mass flow rate of hydrogen

时间/s	质量流量/(kg·s ⁻¹)
0~953	2.048e ⁻⁵
953~3 822	0
3 822~4 694	-2.186e ⁻⁵
4 694~6 000	0

2.3 模型验证

实验中储罐内填充 0.671 kg 的 AX-21 活性炭。图 3 为充/放气过程中吸附储罐内部压力变化的实验测试值与计算值。由图 3 可见，充气结束后压力最高可达到 9 MPa。可见，模型计算结果与实验测试值具有较好的一致性。

受实验条件限制，实验中储罐内部除了压力测点外，仅布置了 8 个温度测点。为探究质量分布情况，肖金生等利用 COMSOL 建立了相关分布参数

模型并进行模型验证^[28]。图 4 对比了以上分布参数模型计算的储罐内部积分平均温度与本文模型平均温度计算结果。图 5 为整个储罐内部氢质量分布情况。

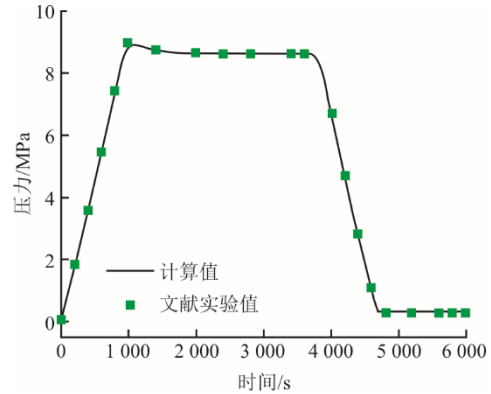


图 3 吸附储罐压力变化
Fig.3 Change of the pressure in the adsorption tank

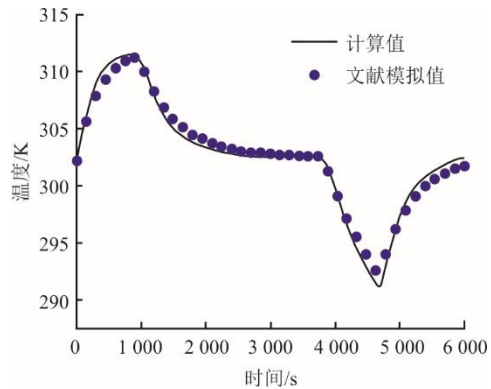


图 4 吸附储罐温度变化
Fig.4 Change of the temperature in the adsorption tank

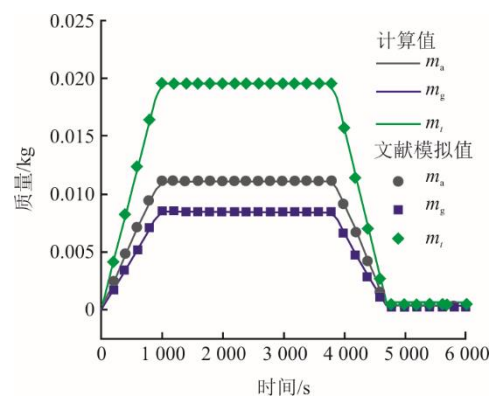


图 5 吸附储罐内氢质量分布
Fig.5 Mass distribution of hydrogen in the adsorption tank

从图 3—图 5 可见，本文模型计算的压力、平均温度与氢质量参数与实验测试值和已有模型的计算值具有较好的吻合度，证实了本文集中参数模型的可靠性。

3 计算结果分析

3.1 不同吸附剂材料储氢性能

在初始温度 302 K, 初始压力 0.032 08 MPa, 储罐尺寸结构及边界条件不变的条件下, 对比分析填充相同体积的 AX-21 活性炭与 Cu-BTC 材料后储氢罐内部参数的变化情况。AX-21 与 Cu-BTC 吸附储氢罐压力如图 6 所示。由图 6 可见: 储氢罐中的压力随着充气过程的进行显著上升, 并在充气结束时达到最高值; 在相同充气条件下, AX-21 储氢罐内最高压力为 8.97 MPa, 而 Cu-BTC 储氢罐内最高压力为 12.40 MPa, 升高了约 38%。其主要原因在于, 相较于 Cu-BTC, AX-21 填充的空隙率越大, 氢气占据的体积就越大, 稳定压力就较小。从 D-A 吸附方程可知, 压力升高有利于提高多孔材料对氢的吸附能力, 但同时也对储罐的承压设计提出了更高的要求。

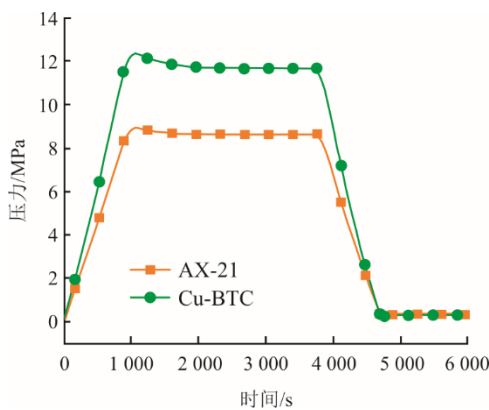


图 6 AX-21 与 Cu-BTC 吸附储氢罐压力
Fig.6 The pressure of the AX-21 and Cu-BTC tanks

图 7 为 2 种吸附剂材料充放气过程中吸附热的变化曲线。由图 7 可以看出, 随着吸/脱附过程的进行, 吸附热的变化显著, 在休眠阶段, Cu-BTC 与氢气间的吸附热约为 6 000 kJ/mol, 而 AX-21 与氢气间的吸附热约为 4 500 kJ/mol。相较于 AX-21, Cu-BTC 与氢气间的吸附热更大, 表明 Cu-BTC 与氢分子的相互作用力越强。

图 8 对比了 2 种储氢罐内部的温度变化情况。由图 8 可见, 相较于 AX-21 储氢罐, 填充了 Cu-BTC 材料的储氢罐内温度波动幅度更大。在充气吸附过程中, Cu-BTC 最高温度为 313.8 K, AX-21 储氢罐的最高温度为 311.3 K, 二者相差 2.5 K。在放气脱附过程中, Cu-BTC 储氢罐的最低温度比 AX-21 储氢罐的最低温度低 3.2 K。其原因除了上述提到的

吸附热效应显著外, Cu-BTC 材料的比热容也小于 AX-21。

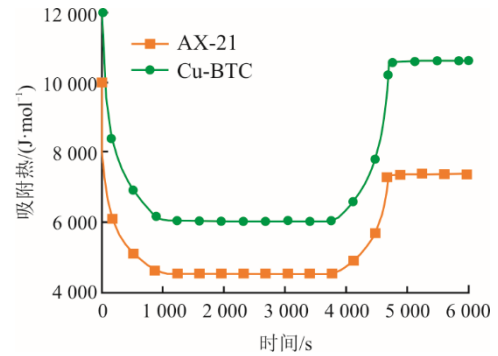


图 7 AX-21 与 Cu-BTC 吸附氢的吸附热
Fig.7 The isosteric heat of adsorption of hydrogen adsorbed by AX-21 and Cu-BTC

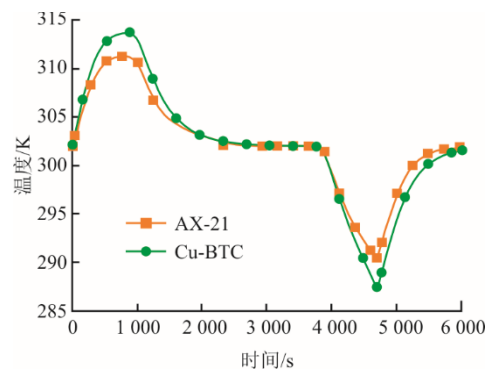


图 8 AX-21 与 Cu-BTC 吸附储氢罐温度
Fig.8 The temperature of the AX-21 and Cu-BTC tanks

吸附过程温度较高或脱附过程温度较低不利于氢的存储与释放。因此, 针对 Cu-BTC 材料, 要提高系统的传热性能, 需及时将吸附热移出, 保证储罐的储氢与释氢效率。

图 9 为相同体积下 AX-21 与 Cu-BTC 储罐内部的总储氢量, 即储罐内被吸附的氢质量。

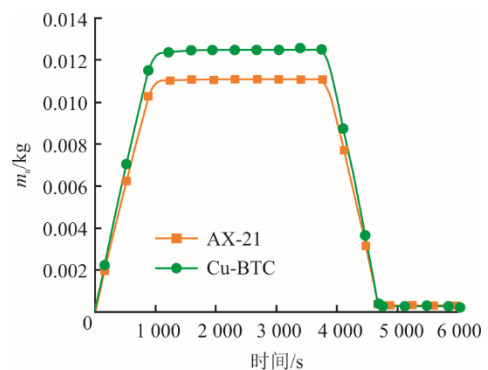


图 9 AX-21 与 Cu-BTC 吸附储氢罐吸氢量
Fig.9 The hydrogen absorption capacity of the AX-21 and Cu-BTC storage tanks

由图 9 可见,在相同进气量下,相同体积 Cu-BTC 储罐内吸附的氢气更多,充气结束后的最大吸附量为 0.012 52 kg,相较于 AX-21 储罐(吸附氢气质量为 0.011 10 kg),储氢质量提升了 12.8%。

通过以上分析可知,使用 Cu-BTC 材料作为吸附剂储氢质量的优势显著,但储罐内部压力升高,内部温度波动也较大,影响储氢速率。降低储氢温度不仅可进一步增大储氢质量,也是解决上述问题的主要手段。

3.2 Cu-BTC 低温吸附储氢性能

基于常用换热介质冰水、液化天然气(LNG)与液氮温度,探究在存储温度 273、120、77 K 下 Cu-BTC 储氢罐的性能。图 10 对比了不同的低温存储条件下, Cu-BTC 储氢罐内的压力变化。由图 10 可见,当储氢温度从 300 K 降低至 77 K,储罐内部最大的压力从 12.40 MPa 降至 0.97 MPa,温度 120 K 下的压力也仅 1.60 MPa。相同氢气质量下,降低温度可减少储罐内氢气的压力,并且低温有利于提高 Cu-BTC 对氢气的吸附量,减少储罐空隙内的氢气质量,因此降低存储温度可显著降低存储压力,提高储氢罐的安全性。

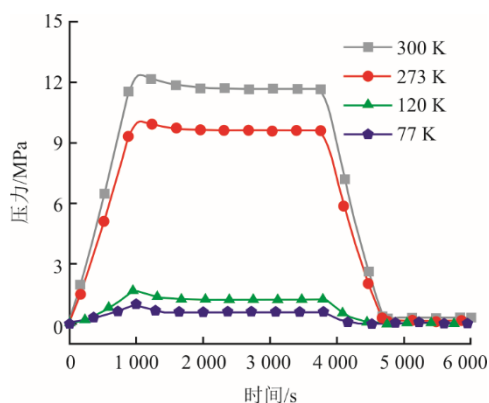


图 10 不同储氢温度下 Cu-BTC 储罐内部压力
Fig.10 The pressure of Cu-BTC tank at different storage temperatures

图 11 为不同储氢温度下, Cu-BTC 与氢气间的吸附热变化情况。整体来看,相较于冰点温度与常温,储氢温度 120 K 及 77 K 下吸附储氢释放的吸附热较少,原因在于低温下,二者间相互作用力变弱。

图 12 为不同储氢温度下,充气阶段储罐内温度波动的最大值。由图 12 可见,随着存储温度的升高, Cu-BTC 储罐内温度波动幅值无明显规律。在储氢温度 273 K 下,最大温升最低,约为 8 K,而在储氢温度 77 K 下,最大温升高达 13 K。其主要原因在于,虽然吸附热随着储氢温度的降低而降

低,但是吸附热源项中还需考虑吸附速率(图 13 中低温下的吸附速率大于冰温和常温),并且 Cu-BTC、氢气以及储罐的比热容均随着温度的下降而减小。

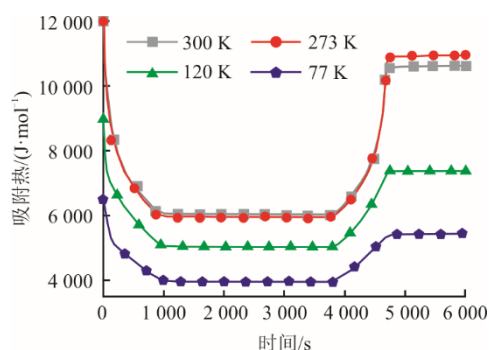


图 11 不同储氢温度下 Cu-BTC 吸附氢气的吸附热
Fig.11 The isosteric heat of adsorption of hydrogen adsorbed by Cu-BTC at different storage temperatures

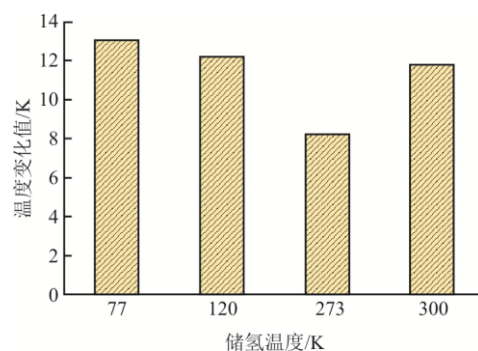


图 12 不同储氢温度下 Cu-BTC 储罐内部温度波动最大值
Fig.12 Maximum temperature fluctuations of the Cu-BTC tank at different storage temperatures

图 13 为不同储氢温度下 Cu-BTC 储罐内净吸附氢质量(总吸附量与初始吸附量之差)的变化曲线。由图 13 可见,在 120 K 及 77 K 储氢温度下,储罐吸附氢质量变化速率提高,整个吸附储罐可以吸附更多的氢气,并且二者相差不大,其净吸附量约为 300 K 条件下的 1.5 倍。

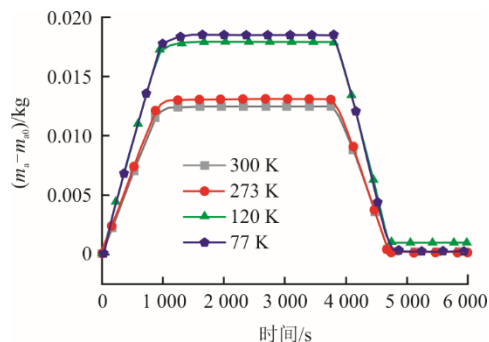


图 13 不同储氢温度下 Cu-BTC 储罐净吸附量
Fig.13 Net adsorption capacity of Cu-BTC tank at different storage temperatures

表 5 为不同储氢温度下, Cu-BTC 与 AX-21 储氢罐的储氢量与压力数值。由表 5 可见: 相较于常温吸附存储, Cu-BTC 储罐在 77 K 下储氢量增加了 174%, 储罐压力降低了 92.1%, AX-21 储罐的储氢量提升了 145%, 压力降低了 92.3%, 储氢性能得到明显提升; 并且相同条件下, Cu-BTC 储氢罐的储氢量较大, 而 AX-21 储氢罐在低压存储方面具有一定优势。

表 5 不同储氢温度下 Cu-BTC 与 AX-21 储氢性能
Tab.5 Hydrogen storage performance of Cu-BTC and AX-21 at different storage temperatures

储氢温度/K	Cu-BTC		AX-21	
	m_a/kg	$p_{\text{max}}/\text{MPa}$	m_a/kg	$p_{\text{max}}/\text{MPa}$
300	0.012 52	12.40	0.011 11	8.97
273	0.013 09	10.10	0.011 46	7.57
120	0.021 95	1.64	0.017 97	1.64
77	0.036 05	0.97	0.027 23	0.69

4 结 论

为探究 Cu-BTC 低温吸附储氢特性, 构建吸附储氢的集中参数模型, 计算分析 Cu-BTC 材料与活性炭 AX-21 的储氢特性, 并探究不同温度下 Cu-BTC 的储氢能力, 研究结果如下。

1) 在相同常温吸附条件下, Cu-BTC 储氢罐内部的最大压力为 12.4 MPa, 相较于 AX-21 储罐提高了 38%。Cu-BTC 储氢罐在吸附量方面具有优势, 常温下的氢气吸附量比 AX-21 储罐提高了 12.8%。

2) 相同条件下, 降低吸附储氢温度可显著降低储罐内部压力, 提高总储氢量。当 Cu-BTC 储罐的储氢温度从 300 K 降至 77 K 时, 储罐内部压力从 12.40 MPa 降至 0.97 MPa, 整个储罐的储氢量从 0.012 52 kg 增至 0.036 05 kg。当 AX-21 储罐的温度从 300 K 降至 77 K, 内部压力从 8.97 MPa 降低至 0.69 MPa, 储罐的储氢量从 0.011 11 kg 增至 0.027 23 kg。

[参 考 文 献]

- [1] ZAINAL B S, KER P J, MOHAMED H, et al. Recent advancement and assessment of green hydrogen production technologies[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2024, 189: 113941.
- [2] 张盛, 郑津洋, 戴剑锋, 等. 可再生能源大规模制氢及储氢系统研究进展[J]. *太阳能学报*, 2024, 45(1): 457-465.
ZHANG Sheng, ZHENG Jinyang, DAI Jianfeng, et al. Research progress on renewable energy systems coupled with large-scale hydrogen production and storage[J]. *Acta Energetica Solaris Sinica*, 2024, 45(1): 457-465.
- [3] HASSAN Q, ALGBURI S, SAMEEN A Z, et al. Green hydrogen: a pathway to a sustainable energy future[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2024, 50: 310-333.
- [4] RAMPAL MM, MTAHALI C B, SEROKA N S, et al. Green hydrogen: hydrogen production, storage, and transportation: recent advances[J]. *RSC Advances*, 2024, 14(10): 6699-6718.
- [5] MUHAMMED N S, GBADAMOSI A O, EPELLE E I, et al. Hydrogen production, transportation, utilization, and storage: recent advances towards sustainable energy[J]. *Journal of Energy Storage*, 2023, 73: 109207.
- [6] LI J Q, LI J C, PARK K, et al. Investigation on the changes of pressure and temperature in high pressure filling of hydrogen storage tank[J]. *Case Studies in Thermal Engineering*, 2022, 37: 102143.
- [7] LI X L, HAO Y M, WU F, et al. Numerical simulation of leakage jet flame hazard of high-pressure hydrogen storage bottle in open space[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2024, 62: 706-721.
- [8] LI Y F, LI Q N, PENG W Z, et al. A comparative analysis of the regulations, codes and standards for on-board high-pressure hydrogen storage cylinders[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2024, 54: 894-907.
- [9] YIN L, YANG H N, JU Y L. Review on the key technologies and future development of insulation structure for liquid hydrogen storage tanks[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2024, 57: 1302-1315.
- [10] 李昆鹏, 徐鹏, 沈兵权, 等. 液氢储运技术及标准化[J]. *化学工程与装备*, 2023(1): 177-179.
LI Kunpeng, XU Peng, SHEN Bingquan, et al. Technology and standardization of liquid hydrogen storage and transportation[J]. *Chemical Engineering & Equipment*, 2023(1): 177-179.
- [11] WANG H R, WANG B, SUN J C, et al. Experimental and computational fluid dynamic investigation on thermal behaviors of liquid hydrogen during the no-vented storage process: a literature review[J]. *Journal of Energy Storage*, 2024, 57: 822-843.
- [12] XU Y H, ZHOU Y, LI YT, et al. Carbon-based materials for Mg-based solid-state hydrogen storage strategies[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2024, 69: 645-659.
- [13] LI Y T, GUO Q F, DING Z, et al. MOFs-based materials for solid-state hydrogen storage: strategies and perspectives[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 485: 149665.
- [14] ABDECHAFIK E H, OUSALEH H A, MEHMOOD S, et al. An analytical review of recent advancements on solid-state hydrogen storage[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2024, 52: 1182-1193.
- [15] WANG C S, BRINKERHOFF J. Low-cost lumped parameter modelling of hydrogen storage in solid-state materials[J]. *Energy Conversion and Management*, 2022, 251: 115005.
- [16] ZHU Z W, ZHENG Q R. Investigation of cryo-adsorption hydrogen storage capacity of rapidly synthesized MOF-5 by mechanochemical method[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2023, 48: 5166-5174.
- [17] 刘木子, 史柯柯, 赵强, 等. 固体储氢材料的研究进展[J]. *化工进展*, 2023, 42(9): 4746-4769.

- LIU Muzi, SHI Keke, ZHAO Qiang, et al. Research progress of solid hydrogen storage materials[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2023, 42(9): 4746-4769.
- [18] SRIVASTAVA S, SHET S P, PRIYA S S, et al. Molecular simulation of copper based metalorganic framework (Cu-MOF) for hydrogen adsorption[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2022, 47: 15820-15831.
- [19] 郭娇娇, 徐向亚, 刘东兵, 等. 金属有机骨架材料在储氢领域的应用[J]. 化工新型材料, 2023, 51(11): 16-21.
- WU Jiaojiao, XU Xiangya, LIU Dongbing, et al. Application of metal-organic frameworks (MOFs) in hydrogen storage field[J]. New Chemical Materials, 2023, 51(11): 16-21.
- [20] WU M B, ZHENG Q R, SUN T Q, et al. Analysis of heat conducting enhancement measures on the composite for hydrogen storage by incorporation of activated carbon with MOFs[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2023, 48: 3994-4005.
- [21] 韩笑, 贾银娟, 刘闯, 等. 金属有机骨架材料 Fe/Cu-BTC 的制备及其脱硫性能[J]. 化学反应工程与工艺, 2023, 39(1): 20-28.
- HAN Xiao, JIA Yinjuan, LIU Chuang, et al. Preparation and desulfurization performance of metal-organic framework material Fe/Cu-BTC[J]. Chemical Reaction Engineering and Technology, 2023, 39(1): 20-28.
- [22] 李瑞丽, 王国江, 张东媛, 等. Cu-BTC 吸附剂对模拟油中有机氯化物的脱除性能[J]. 石油炼制与化工, 2021, 52(8): 56-63.
- LI Ruili, WANG Guojiang, ZHANG Dongyuan, et al. Performance of Cu-BTC for organic chlorides adsorption from model oil[J]. Petroleum Processing and Petrochemicals, 2021, 52(8): 56-63.
- [23] LETWABA J, UYOR U O, MAVHUNGU M L, et al. A review on MOFs synthesis and effect of their structural characteristics for hydrogen adsorption[J]. RSC Advances, 2024, 14(20): 14233-14253.
- [24] PAZ L, GREKOV D I, PRE P. Dynamics of hydrogen storage through adsorption: process simulation and energy analysis[J]. Processes, 2023, 11(10): 2940.
- [25] PENG C C, LIU X Y, LONG R, et al. Performance optimization of adsorption hydrogen storage system via computation fluid dynamics and machine learning[J]. Chemical Engineering Research and Design, 2024, 207: 100-109.
- [26] YANG D H, LIANG L S, ZHANG H Y, et al. Numerical simulation of the hydrogen charging process in an adsorption storage tank[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2024, 68: 673-687.
- [27] XIAO J S, LI Q, COSSENMENT D, et al. Lumped parameter simulation for charge-discharge cycle of cryo-adsorptive hydrogen storage system[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2012, 37(18): 13400-13408.
- [28] XIAO J S, HU M, BENARD P, et al. Simulation of hydrogen storage tank packed with metal-organic framework[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2013, 38: 13000-13010.
- [29] YANG J Y, WANG H C, DONG X Q, et al. Performances comparison of adsorption hydrogen storage tanks at a wide temperature and pressure zone[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2023, 48: 26881-26893.
- [30] KLOUTSE F A, ZACHARIA R, COSSEMENT D, et al. Specific heat capacities of MOF-5, Cu-BTC, Fe-BTC, MOF-177 and MIL-53 (Al) over wide temperature ranges: measurements and application of empirical group contribution method[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2015, 217: 1-5.

(责任编辑 杨嘉蕾)