

HKUST-1 吸附噻吩和二苯并噻吩性能研究

汤雁婷^{1,2}, 申文静¹, 郭一帆¹, 杨洋¹, 相丹丹¹, 郭泉辉^{1,2*}

(1. 河南大学化学化工学院, 河南 开封 475004;
2. 河南大学河南省废弃物资源能源化工程技术研究中心, 河南 开封 475004)

摘要: 基于水热法制备了 HKUST-1, 通过 XRD、SEM、FT-IR、N₂ 吸脱附和 NH₃-TPD 等手段对其进行表征, 采用静态和动态吸附法考察了 HKUST-1 对噻吩(Th)和二苯并噻吩(DBT)的吸附性能, 并通过 Langmuir 和 Freundlich 等温吸附模型及吸附动力学对吸附机理进行分析。结果表明, Freundlich 模型能更好地拟合 HKUST-1 对 Th 和 DBT 的吸附; HKUST-1 对噻吩类硫化物的吸附符合准二级动力学模型, 吸附主要以化学吸附为主, 扩散是吸附速率的影响因素; HKUST-1 对 Th 和 DBT 的穿透硫容分别为 10.03 mg/g 和 25.64 mg/g。

关键词: HKUST-1; 噻吩; 二苯并噻吩; 热力学; 动力学

中图分类号: TQ426.6

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2021)08-0117-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2021.08.024

Study on adsorption performances of HKUST-1 for thiophene and dibenzothiophene

TANG Yan-ting^{1,2}, SHEN Wen-jing¹, GUO Yi-fan¹, YANG Yang¹,
XIANG Dan-dan¹, GUO Quan-hui^{1,2*}

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Henan University, Kaifeng 475004, China;
2. Henan Engineering Research Center of Resource and Energy Recovery from Wastes, Henan University, Kaifeng 475004, China)

Abstract: HKUST-1 is prepared based on the hydrothermal method, and characterized by XRD, SEM, FT-IR, N₂ adsorption-desorption and NH₃-TPD. The adsorption performances of HKUST-1 for thiophene (Th) and dibenzothiophene (DBT) are investigated by means of static and dynamic adsorption methods, and the adsorption mechanism is studied by means of Langmuir and Freundlich isotherm adsorption models, and kinetic analysis. It is found that Freundlich model can better fit the adsorption of Th and DBT by HKUST-1. The adsorption of thiophene-type sulfides by HKUST-1 conforms to quasi-second-order kinetic model, and chemical adsorption plays a major role and diffusion is a factor affecting the adsorption speed. The breakthrough sulfur capacities of HKUST-1 for Th and DBT are 10.03 mg·g⁻¹ and 25.64 mg·g⁻¹, respectively.

Key words: HKUST-1; thiophene; dibenzothiophene; thermodynamics; kinetics

我国汽车的普及使得车用燃油消耗量增长迅猛, FCC 汽油中的噻吩类硫化物质量占总硫质量的 80% 以上, 而发动机尾气中硫化物的排放对环境对人体健康都造成了极大的威胁, 因此燃料油的深度脱硫具有非常重要的意义。其中, 吸附脱硫由于具有过程简单、操作方便、成本低廉等特点, 具有很好的应用前景^[1-2]。目前常用的吸附脱硫剂主要包括活性炭^[3-4]、分子筛^[5-7]和金属有机骨架材料(MOFs)^[8-10]等。

MOFs 具有高孔隙率、大比表面积及可功能化孔结构, 在催化、吸附、传感、气体分离和药物运输等领域都有广泛的应用研究^[11-13]。Cychosz 等^[14]首先使用多种 MOFs 吸附脱除模型油中的 BT、DBT 和

DMDBT, 比沸石和活性炭的吸附性能更好。Peralta 等^[15]发现具有不饱和和配位中心的 HKUST-1 有着良好的吸附力和吸附选择性。HKUST-1 是 MOFs 中标志性的化合物^[16-17], 在吸附方面具有优越的性能^[18-20], 但是目前对于噻吩类硫化物的吸附性能及动力学分析还未有系统报道。

因此, 笔者基于水热法成功制备了 HKUST-1 材料, 并采用 X 射线衍射(XRD)、傅里叶变换红外光谱(FT-IR)、场发射扫描显微镜(SEM)、N₂ 吸脱附和 NH₃-TPD 对 HKUST-1 进行表征。通过静态和动态吸附法实验考察了 HKUST-1 的吸附 Th 和 DBT 性能, 并对其吸附脱硫过程的热力学和动力学进行了分析。

收稿日期: 2020-09-11; 修回日期: 2021-06-03

基金项目: 河南省科技发展计划项目(202102310606); 河南省高等学校重点科研项目(21B530001)

作者简介: 汤雁婷(1986-), 女, 博士, 讲师, 研究方向为先进功能材料, tangyanting@henu.edu.cn; 郭泉辉(1972-), 男, 博士, 教授, 研究方向为先进功能材料, 通讯联系人, qhguo@henu.edu.cn。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

试剂: 三水硝酸铜、1, 3, 5-均苯三甲酸(H₃BTC)、*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)、无水乙醇(EtOH)、二氯甲烷(DCM)、噻吩(Th)、二苯并噻吩(DBT)和正辛烷, 均为分析纯。

仪器: X 射线衍射仪, D8 Advance 型, Bruker 公司生产; 场发射扫描电子显微镜, JSM-7610F 型, 电子株式会社生产; 傅里叶变换红外光谱仪, VERTEX 70 型, Bruker 公司生产; 全自动物理/化学吸附仪, Autosorb-iQ-MP-C 型, 康塔公司生产; TPR/TPD 化学吸附仪, ChemBet Pulsar 型, 康塔公司生产; 荧光定硫仪, JF-TS-2000 型, 江苏江分电分析仪器有限公司生产。

1.2 HKUST-1 的制备

称取 1.65 g Cu(NO₃)₂ · 3H₂O 和 0.825 g H₃BTC 加入烧杯中超声处理, 将 DMF、EtOH 和去离子水(各 7 mL) 分别加入另一烧杯中超声处理至溶解, 将上述 2 个烧杯中的溶液混合后再进行超声处理后转移至不锈钢反应釜(聚四氟乙烯内衬), 358 K 烘箱中晶化 12 h。利用二氯甲烷洗涤、抽滤 3 次并移至真空烘箱(443 K)中干燥 28 h。

1.3 HKUST-1 表征

利用 X 射线衍射仪分析产物的物相和晶型; 利用场发射扫描电子显微镜观察产物的形貌; 利用傅里叶变换红外光谱仪测定产物的红外透射峰; 利用全自动物理/化学吸附仪测试样品的比表面积和孔径分布; 利用化学吸附仪测定产物的酸性。

1.4 HKUST-1 吸附脱硫实验

HKUST-1 吸附性能实验采用静态和动态吸附脱硫 2 种方式。

静态吸附实验: 以 Th 和 DBT 为有机硫源、正辛烷为溶剂, 向一定剂油比中加入 HKUST-1, 一定温度下水浴振荡静态吸附, 静置取上清液并利用 JF-TS-2000 型荧光定硫仪测定有机硫浓度。

动态吸附实验: 取 443 K 真空干燥的 HKUST-1 装填于固定床, 吸附温度为 293 K, 模型油质量浓度为 500 mg/L, 以 5 mL/min 的速度进料, 间隔一定时间在固定床出口取样并测定硫含量。

2 结果与讨论

2.1 HKUST-1 的表征

2.1.1 XRD 分析

金属有机骨架材料 HKUST-1 的 XRD 谱图如

图 1 所示。

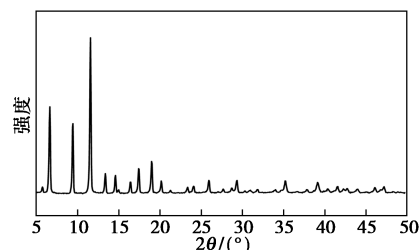


图 1 HKUST-1 的 XRD 图

由图 1 中可以看出, 制备的样品在 2θ 为 6.66、9.43、11.58、13.38、14.60、17.44° 和 19.00° 处出现 HKUST-1 晶体的 X 射线特征衍射峰且结晶度高^[21]。

2.1.2 SEM 分析

HKUST-1 材料的扫描电子显微镜图如图 2 所示。

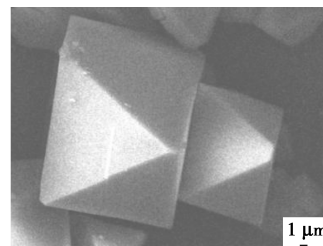
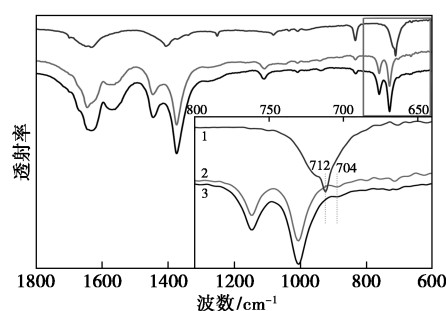


图 2 HKUST-1 的 SEM 图

由图 2 中可以看出, HKUST-1 为典型的规则正八面体结构, 晶体的尺寸为 10~20 μm。

2.1.3 FT-IR 分析

HKUST-1 吸附 Th 的 FT-IR 图如图 3 所示。



1—Th; 2—HKUST-1+Th; 3—HKUST-1

图 3 HKUST-1 吸附 Th 前后的 FT-IR 谱图

从图 3 中可以看出, 1 645 cm⁻¹ 处为 H₃BTC 中羧基的不对称伸缩振动, 1 446 cm⁻¹ 和 1 376 cm⁻¹ 处为羧基的伸缩振动^[22]。Th 分子中的 S—C 伸缩振动峰为 712 cm⁻¹, 而吸附 Th 后 HKUST-1 的红外光谱图在波长 701 cm⁻¹ 处出现了 S—C 伸缩振动峰, 表明 HKUST-1 吸附噻吩, 且吸附后 S—C 振动峰发生蓝移。

2.1.4 N₂-吸脱附分析

HKUST-1 的 N₂-吸脱附测定结果如图 4 所示。由图 4(a)可以看出,在 $p/p_0 < 0.01$ 时吸附等温线有一个急剧上升,表明试样含有微孔;在 $0.4 < p/p_0 < 0.8$,出现明显的回滞环,说明试样中还含有部分介孔。从图 4(b)中可以看出,样品中含有大量微孔及部分介孔,微孔孔径约为 0.9 nm,介孔孔径分别约为 2.7 nm 和 4 nm,比表面积为 1 835 m²/g。

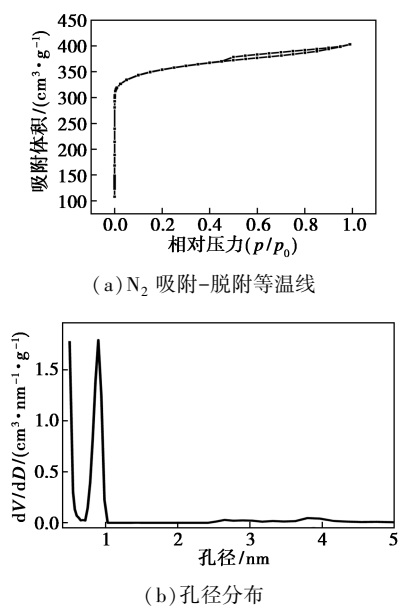


图 4 HKUST-1 的 N₂ 吸附-脱附等温线和孔径分布

HKUST-1 的 NH₃-TPD 图和 TG 图如图 5 所示。从图 5(a)中可以看出,脱附温度升至 448 K 出现一个较弱的脱附峰,对应 HKUST-1 存在较弱的

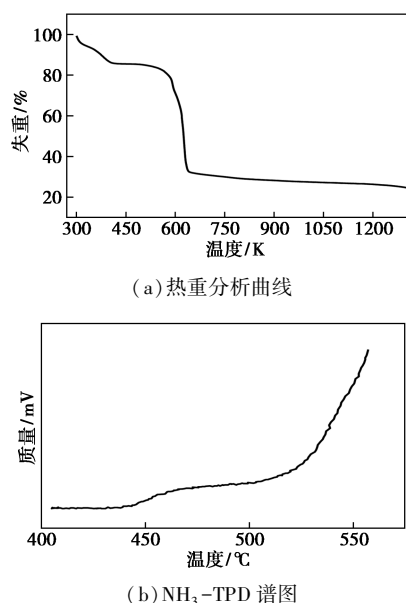


图 5 HKUST-1 的热重分析曲线和 NH₃-TPD 谱图

酸性位;当脱附温度进一步升至 500 K 后,随着温度的升高脱附曲线逐渐升高。结合图 5(b)中 HKUST-1 的 TG 测定结果可以看出,温度升至 530 K 附近后开始发生热分解。因此,当温度高于 500 K 后,NH₃ 脱附曲线升高是由于样品自身分解所致。以上检测结果表明,HKUST-1 表面存在弱酸性位,该酸性位由 HKUST-1 骨架上配位不饱和 Cu²⁺ 产生。

2.2 HKUST-1 静态吸附脱硫分析

HKUST-1 吸附 Th 单因素实验的最优的吸附条件为:吸附温度为 303 K,吸附时间为 30 min,剂油比 0.015 g/mL,初始模型油质量浓度为 500 mg/L。在该条件下进一步对 HKUST-1 吸附过程进行热力学和动力学分析。

2.2.1 HKUST-1 吸附热力学

配制 Th 和 DBT 质量浓度分别为 200 ~ 1 200 mg/L 的模型油进行吸附实验(293 ~ 313 K),通过定硫仪测定平衡浓度 c_e 。下 HKUST-1 对 Th 和 DBT 的吸附容量 q_e 。分别采用 Langmuir 和 Freundlich 方程对实验数据进行拟合,结果如表 1、表 2 所示。

表 1 HKUST-1 吸附 Th 的等温吸附模型拟合参数

T/K	Langmuir model			Freundlich model		
	$q_m / (mmol \cdot g^{-1})$	$K_1 / (L \cdot mmol^{-1})$	R^2	K_2	$1/n$	R^2
293	1.44	0.026	0.987	0.061	0.69	0.995
303	1.43	0.023	0.976	0.054	0.70	0.989
313	1.38	0.020	0.971	0.046	0.71	0.984

表 2 HKUST-1 吸附 DBT 的等温吸附模型拟合参数

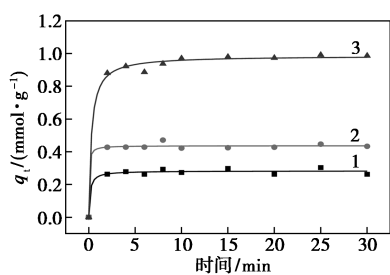
T/K	Langmuir model			Freundlich model		
	$q_m / (mmol \cdot g^{-1})$	$K_1 / (L \cdot mmol^{-1})$	R^2	K_2	$1/n$	R^2
293	1.82	0.152	0.986	0.371	0.45	0.993
303	1.81	0.099	0.978	0.270	0.50	0.993
313	1.79	0.078	0.982	0.218	0.54	0.994

从表 1、表 2 中可以看出,2 种模型均能很较好地描述吸附过程,在 293 K 时,HKUST-1 吸附 Th 和 DBT 的最大吸附容量分别可达到 1.44 mmol/g 和 1.82 mmol/g。但从 Langmuir 吸附模型可以看到随着吸附温度升高,HKUST-1 最大吸附容量 q_m 降低,表明该吸附过程为化学吸附且为放热过程。拟合结果显示, Freundlich 模型的 R^2 较 Langmuir 模型更接近 1,说明前者更适合用于 HKUST-1 对 Th 和 DBT 吸附。此外, Freundlich 方程中 $1/n$ 值表示吸附作用力的强弱,数值越小表明材料的吸附性能越好。对

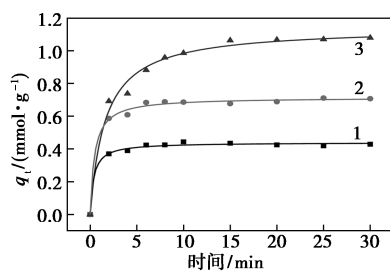
比表 1、表 2 中 $1/n$ 数据可以看出, HKUST-1 更有利于 DBT 的吸附。另外, $1/n$ 值均随着吸附温度的升高而增大, 同样表明吸附温度升高不利于 Th 和 DBT 的吸附。

2.2.2 HKUST-1 吸附过程的动力学

用 Th、DBT 配置 300、500 mg/L 和 1 000 mg/L 的模型油, 在剂油比为 0.01 g/mL、303 K 下进行动力学参数测定实验, 并对该吸附过程分别采用准一级和准二级动力学模型吸附动力学进行拟合, 吸附硫化物的准二级方程的拟合曲线如图 6 所示, 拟合参数如表 3 所示。由表 3 可知, 采用准二级吸附动力学拟合后的 R 值均接近于 1, 说明 HKUST-1 吸附 2 种硫化物符合准二级吸附动力学特性。准二级吸附动力学假设吸附速率受化学吸附机理的控制。噻吩类硫化物属于碱性物质, 而 HKUST-1 具有一定的弱酸性位, 因而更易于通过酸碱结合方式吸附于 HKUST-1 不饱和配位中心 Cu^{2+} 酸性位置^[23]。FT-IR 检测结果同样表明 HKUST-1 可吸附噻吩, 结合吸附热力学和动力学结果可以推测出 HKUST-1 吸附 Th 和 DBT 以化学吸附为主。进一步对比在同一初始浓度下 HKUST-1 吸附 2 种硫化物的 K_a 值可以发现, 吸附 DBT 的 K_a 值小于吸附 Th 的 K_a 值, 推测噻吩类硫化物在 HKUST-1 孔道内吸附还将受到孔径大小的影响, 存在一定的位阻效应, 吸附将受到分子扩散的影响, HKUST-1 材料中介孔结构的引入有利于提高对分子动力学直径较大物质的吸附^[24]。



(a) Th



(b) DBT

1—300 mg/L; 2—500 mg/L; 3—1 000 mg/L

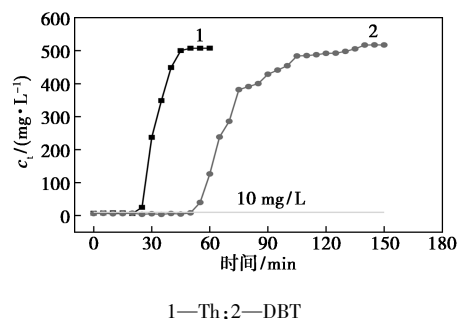
图 6 吸附 Th 类硫化物的准二级方程的拟合曲线

表 3 303 K 下不同初始质量浓度下 HKUST-1 吸附 Th 硫化物的准二级动力学参数

$c_0/$ ($\text{mg} \cdot$ L^{-1})	噻吩			二苯并噻吩		
	$q_2/$ ($\text{mmol} \cdot$ g^{-1})	$K_a/[\text{g} \cdot$ ($\text{mmol} \cdot$ $\text{min}^{-1}]$	R^2	$q_2/$ ($\text{mmol} \cdot$ g^{-1})	$K_a/[\text{g} \cdot$ ($\text{mmol} \cdot$ $\text{min}^{-1}]$	R^2
300	0.28	55.92	0.968	0.44	6.19	0.993
500	0.44	25.36	0.988	0.72	2.99	0.994
1000	0.99	3.54	0.994	1.14	0.54	0.988

2.3 HKUST-1 动态吸附脱硫

HKUST-1 动态吸附 Th 和 DBT 的曲线如图 7 所示。



1—Th; 2—DBT

图 7 HKUST-1 动态吸附 Th 和 DBT 的曲线

从图 7 中可以看出, 以 10 mg/L 为穿透点, 在初始硫质量浓度为 500 mg/L 条件下, HKUST-1 吸附 Th、DBT 的穿透时间分别为 20 min 和 50 min, 通过积分可计算出穿透硫容分别为 10.03 mg/g 和 25.64 mg/g, HKUST-1 吸附 DBT 性能优于 Th。

3 结论

(1) 通过 Langmuir 和 Freundlich 等温吸附模型研究 HKUST-1 对 Th 和 DBT 的吸附机理, 结果发现 Freundlich 模型对 HKUST-1 吸附 Th 和 DBT 的拟合结果更佳。吸附过程动力学分析结果表明, HKUST-1 对噻吩类硫化物的吸附以化学吸附为主, 但扩散因素也会影响吸附速率的大小, 准二级动力学方程适合于该吸附过程。

(2) 动态吸附实验结果表明, HKUST-1 对 DBT 和 Th 穿透硫容分别为 25.64 mg/g 和 10.03 mg/g, 吸附 DBT 性能优于 Th。

参考文献

[1] 苗广, 董磊, 任晓玲, 等. 燃油吸附脱硫研究进展[J]. 化工学报, 2020, 39(6): 2251-2261.
[2] 汤雁婷, 郭一帆, 袁世阳, 等. 无模板剂多级孔 Ce-ZSM-5 分子

- 筛的制备及其吸附脱硫性能[J].石油化工,2020,49(2):119-125.
- [3] Bu J, Loh G, Gwie C G, *et al.* Desulfurization of diesel fuels by selective adsorption on activated carbons: Competitive adsorption of polycyclic aromatic sulfur heterocycles and polycyclic aromatic hydrocarbons[J]. Chemical Engineering Journal, 2011, 166(1): 207-217.
- [4] Huo Q, Li J, Liu G, *et al.* Adsorption desulfurization performances of Zn/Co porous carbons derived from bimetal-organic frameworks[J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 362: 287-297.
- [5] 杨静, 明阳, 孙宇, 等. Cu- β /SBA-15 的制备及吸附脱硫性能[J]. 石油学报(石油加工), 2017, 33(5): 919-926.
- [6] Schwieger W, Machoke A G, Weissenberger T, *et al.* Hierarchy concepts: Classification and preparation strategies for zeolite containing materials with hierarchical porosity[J]. Chemical Society Reviews, 2016, 45(12): 3353-3376.
- [7] Yang X Y, Chen L H, Li Y, *et al.* Hierarchically porous materials: synthesis strategies and structure design[J]. Chemical Society Reviews, 2017, 46(2): 481-558.
- [8] 余文婷, 罗明标, 杨亚宣, 等. 金属有机框架材料 HKUST-1 吸附水中砷(V)的研究[J]. 现代化工, 2019, 39(6): 107-110.
- [9] Peralta D, Chaplais G, Simon-masseron A, *et al.* Metal-organic framework materials for desulfurization by adsorption[J]. Energy & Fuels, 2012, 26(8): 4953-4960.
- [10] Cao Y, Lu S, Cui W, *et al.* Adsorption desulfurization via π -complexation with Ag⁺-exchanged anionic metal-organic framework[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2019, 58(16): 6704-6711.
- [11] Gentile F S, Pannico M, Causa M, *et al.* Metal defects in HKUST-1 MOF revealed by vibrational spectroscopy: A combined quantum mechanical and experimental study[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2020, 8(21): 10796-10812.
- [12] Xia B Y, Yan Y, Li N, *et al.* A metal-organic framework-derived bifunctional oxygen electrocatalyst[J]. Nature Energy, 2016, 1(1): 15006.
- [13] Su J, Hu T H, Murase R, *et al.* Redox activities of metal-organic frameworks incorporating rare-earth metal chains and tetrathiafulvalene linkers[J]. Inorganic Chemistry, 2019, 58(6): 3698-3706.
- [14] Cychosz K A, Wongfroy A G, Matzger A J, *et al.* Liquid phase adsorption by microporous coordination polymers: Removal of organo-sulfur compounds[J]. Journal of the American Chemical Society, 2008, 130(22): 6938-6939.
- [15] Peralta D, Chaplais G, Simonmasseron A, Peralta D, *et al.* Metal-organic framework materials for desulfurization by adsorption[J]. Energy & Fuels, 2012, 26(8): 4953-4960.
- [16] Chui S S, Lo S M, Charmant J P, *et al.* A chemically functionalizable nanoporous material (Cu₃(TMA)₂(H₂O)₃)_n[J]. Science, 1999, 283(5405): 1148-1150.
- [17] Bordiga S, Regli L, Bonino F, *et al.* Adsorption properties of HKUST-1 toward hydrogen and other small molecules monitored by IR[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2007, 9(21): 2676-2685.
- [18] Bordiga S, Regli L, Bonino F, *et al.* Adsorption properties of HKUST-1 toward hydrogen and other small molecules monitored by IR[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2007, 9(21): 2676-2685.
- [19] Qin L, Zhou Y, Li D, *et al.* Highly dispersed HKUST-1 on millimeter-sized mesoporous γ -Al₂O₃ beads for highly effective adsorptive desulfurization[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2016, 55(27): 7249-7258.
- [20] Zhao L, Azhar M R, Li X, *et al.* Adsorption of cerium(III) by HKUST-1 metal-organic framework from aqueous solution[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2019, 542: 421-428.
- [21] Tian N, Gao Y, Wu J F, *et al.* Water-resistant HKUST-1 functionalized with polydimethylsiloxane for efficient rubidium ion capture[J]. New Journal of Chemistry, 2020, 43(39): 15539-15547.
- [22] Bhorina N, Basina G, Pokhrel J, *et al.* Functionalization effects on HKUST-1 and HKUST-1/graphene oxide hybrid adsorbents for hydrogen sulfide removal[J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 394: 122565-122575.
- [23] Cychosz K A, Wongfroy A G, Matzger A J. Enabling cleaner fuels: Desulfurization by adsorption to microporous coordination polymers[J]. Journal of the American Chemical Society, 2009, 131(11): 14538-14543.
- [24] Khan N A, Jun J W, Jeong J H, *et al.* Remarkable adsorptive performance of a metal-organic framework, vanadium-benzenedicarboxylate (MIL-47), for benzothiophene[J]. Chemical Communications, 2011, 4(47): 1306-1308. ■
-
- (上接第 116 页)
- [14] Liao W B, Teng H P, Qu J Q, *et al.* Fabrication of chemically bonded polyacrylate/silica hybrid films with high silicon contents by the sol-gel method[J]. Progress in Organic Coatings, 2011, 71(4): 376-383.
- [15] Nsanamahoro S, Félicité P M, Han Y X, *et al.* Highly selective and sensitive detection of catechol by one step synthesized highly fluorescent and water-soluble silicon nanoparticles[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2019, 281: 849-856.
- [16] 何岩, 郝博, 李国军, 等. 溶剂型有机硅改性硅溶胶的合成与性能研究[J]. 有机硅材料, 2014, 28(3): 149-152.
- [17] 崔学军, 李国军, 任瑞铭. 甲基三甲氧基硅烷改性工业硅溶胶的工艺及其机理[J]. 材料科学与工程学报, 2012, 30(4): 528-532.
- [18] 何益飞, 李临生, 兰云军, 等. 梯形苯基倍半硅氧烷共聚物的制备[J]. 化学与黏合, 2006, (5): 302-306.
- [19] Dietrich P M., Glamsch S G, Christopher L, *et al.* Synchrotron-radiation XPS analysis of ultra-thin silane films: Specifying the organic silicon[J]. Applied Surface Science, 2016, 363: 406-411.
- [20] Inoubli R, Sylvie D, Abdel K, *et al.* 'Graft from' polymerization on colloidal silica particles: Elaboration of alkoxyamine grafted surface by in situ trapping of carbon radicals[J]. Polymer, 2005, 46(8): 2486-2496.
- [21] Chen G M, Ni Z F, Xu L J, *et al.* Performance of colloidal silica and ceria based slurries on CMP of Si-face 6H-SiC substrates[J]. Applied Surface Science, 2015, 359: 664-668.
- [22] Ball A S, Ivan C. Interfacial separation of concentrated dye mixtures from solution with environmentally compatible nitrogenous-silane nanoparticles modified with helianthus annuus husk extract[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2020, 560: 825-837. ■