

银、铈改性 MIL-101 脱硫吸附剂的制备与优化

巩明月^{1*}, 赫英明², 辛颖¹, 姜伟¹, 王东军¹

(1. 中国石油天然气股份有限公司大庆化工研究中心, 黑龙江 大庆 163000;

2. 大庆油田有限责任公司勘探开发研究院, 黑龙江 大庆 163000)

摘要:利用银、铈双金属改性金属有机骨架 MIL-101 制备 Ag-Ce/MIL-101 吸附剂, 并对 Ag-Ce/MIL-101 进行 XRD、SEM、BET 和 ICP 表征。考察了制备条件对 Ag-Ce/MIL-101 吸附苯并噻吩 (BT) 性能的影响。结果表明, Ag-Ce/MIL-101 未破坏 MIL-101 的原始晶格结构, 比表面积和孔容有所降低。适宜 Ag-Ce/MIL-101 的制备条件为: 负载顺序为先银后铈, 金属负载浓度均为 40 mmol/L, 金属溶液用量均为 2 mL, 负载温度为 150℃, 负载时间为 9 h。在吸附剂质量为 0.1 g、模拟油用量为 20 mL、吸附温度为 30℃、吸附时间为 12 h 时, Ag-Ce/MIL-101 对 BT 的吸附量达到 33.9 mg/g。

关键词:金属改性; MIL-101; 吸附剂; 脱硫; 苯并噻吩

中图分类号: O643.361

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2022)08-0188-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2022.08.037

Preparation and process optimization of Ag-Ce modified MIL-101 desulfurization adsorbent

GONG Ming-yue^{1*}, HE Ying-ming², XIN Ying¹, JIANG Wei¹, WANG Dong-jun¹

(1. Daqing Petrochemical Research Center, Petrochemical Research Institute, PetroChina Company Limited,

Daqing 163000, China; 2. The Research Institute of Exploration and Development, PetroChina Daqing Oilfield Company, Daqing 163000, China)

Abstract: Ag-Ce/MIL-101 adsorbent is successfully prepared via loading Ag and Ce onto MIL-101 (Cr), and characterized via XRD, SEM, BET and ICP methods. The effect of preparation conditions on the adsorption of benzothiophene (BT) by Ag-Ce/MIL-101 is evaluated. It is shown that the regular structure of MIL-101 remains unchanged after the loading of metals. Compared with MIL-101, the specific surface area and pore volume of Ag-Ce/MIL-101 drop to a certain extent. The optimal preparation conditions suitable for Ag-Ce/MIL-101 adsorbent are as follows: Ag is loaded before Ce, the loading concentration of both silver ion and cerium ion is 40 mmol·L⁻¹, the dosages of AgNO₃ solution and Ce(NO₃)₃ solution are both 2 mL, the loading temperature is 150℃, and the loading time is 9 h. The adsorption effect of Ag-Ce/MIL-101 on benzothiophene reaches 33.9 mg·g⁻¹ when the dosage of adsorbent is 0.1 g, the dosage of model oil is 20 mL, and the adsorption has been performed at 30℃ for 12 h.

Key words: modification by metals; MIL-101; adsorbent; desulfurization; benzothiophene

随着我国家用汽车的普及, 车用燃油需求量和使用量均飞速增加。燃油中的硫化物经过燃烧生成的硫氧化物等有害气体成为环境污染和危害人类健康的重要源头, 因此, 燃油脱硫势在必行。在常用的脱硫技术中, 吸附脱硫 (ADS) 技术因脱硫过程易操作、条件温和、再生性能良好等优点受到广泛关注。ADS 技术常用的吸附剂有氧化铝^[1-2]、活性炭^[3-5]、分子筛^[6-8]和金属有机框架^[9-11]等。

金属有机框架 (metal-organic frameworks, MOFs) 具有较大的比表面积、开放活性位点和易功能化的网状骨架结构, 在催化、气体分离和吸附等领域广泛研究^[12-13]。Qin 等^[14]在骨架结构保持良好的情况下将高度分散的 Cu(I) 形成于 MIL-101

(Cr)、MIL-100(Fe) 和 HKUST-1 中, 该改性方法可以推广到多数 MOFs 材料。Shi 等^[15]采用双溶剂策略分别制备了 CuCl@MIL-101(Cr) 和 CuCl₂@MIL-101(Cr), 研究发现由于 Cu⁺与硫化物之间的 π 络合作用, Cu⁺改性的 MIL-101(Cr) 对噻吩和苯并噻吩表现出良好的脱硫性能。Huang 等^[16]采用溶剂热法制备了含银纳米粒子的镍基金属有机骨架 Ag@CPO-27-Ni, Ag@CPO-27-Ni 对 BT 和 DBT 表现出良好的吸附性能, 并归因于 Ag 与硫化物的 π 络合作用增强了 Ag@CPO-27-Ni 与硫化物的选择性吸引。Zhang 等^[17]采用离子交换法制备了具有分级孔结构的 HP-UiO-66-SO₃Ag 材料并用于噻吩和苯并噻吩的吸附, 也得到了类似的结论。Jin

收稿日期: 2021-09-02; 修回日期: 2022-06-06

作者简介: 巩明月 (1992-), 女, 硕士, 工程师, 研究方向为工业催化, 通讯联系人, 1477168331@qq.com。

等^[18]采用配位合成法制备了双金属(Zn、Cu)有机骨架材料 Cu-ZIF-8,并用于吸附苯并噻吩(BT),结果发现由于 Zn(II)和 Cu(II)的协同作用使 Cu-ZIF-8 对于 BT 具有优秀的吸附性能。Khan 等^[19]用 Cu(I)和 Ce(IV)离子改性金属有机骨架,用于 BT 的吸附,也发现 Cu(I)和 Ce(IV)的协同作用有利于 BT 的吸附。综上可知,可结合 Ag 通过 π 络合与硫化物作用及稀土金属通过直接 S-M 键与硫化物相互作用的特点,通过对材料改性提高脱硫性能,获得性能优良的脱硫吸附剂。

因此,笔者在以水热法合成大比表面积 MIL-101 材料基础上,将 Ag 和 Ce 双金属负载到其表面制得 Ag-Ce/MIL-101 吸附剂,并利用 XRD、SEM、BET 和 ICP 对其进行表征。考察了金属负载顺序、负载浓度、负载温度和负载时间等 Ag-Ce/MIL-101 的制备条件对 BT 吸附性能的影响。

1 实验部分

1.1 试剂与模拟油

试剂:九水硝酸铬、对苯二甲酸(PTA)、*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)、硝酸银、六水硝酸铈、无水乙醇、正辛烷和苯并噻吩(BT),均为分析纯。

模拟油:将苯并噻吩(BT)作为溶质溶于溶剂正辛烷,配制 BT 质量浓度为 1000 mg/L 的模拟油。

1.2 吸附剂的制备

MIL-101 的制备:在 54 mL 去离子水中加入 4.0 g 的 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 和 1.6 g 的 PTA,磁力搅拌 25 min,溶解后倒入高压反应釜(聚四氟乙烯内衬)。在 210℃ 晶化 10 h,反应冷却后,用 DMF 和乙醇洗涤、抽滤 3 次,并于 140℃ 下真空干燥 24 h。

Ag/MIL-101 的制备:用文献^[19]中类似的方法,将 0.2 g 的 MIL-101 和 2 mL 40 mmol/L 硝酸银溶液放入高压反应釜(聚四氟乙烯内衬),在 150℃ 恒温 8 h。冷却得到的 Ag/MIL-101 用去离子水洗涤、抽滤 3 次,并于 110℃ 下真空干燥 24 h。

Ag-Ce/MIL-101 的制备:将 0.2 g 的 MIL-101 和 2 mL 40 mmol/L 硝酸铈溶液放入高压反应釜(聚四氟乙烯内衬),在 150℃ 恒温 8 h。冷却得到的 Ag-Ce/MIL-101 用去离子水洗涤、抽滤 3 次,并于 110℃ 下真空干燥 24 h。

1.3 表征方法

利用日本理学公司生产的 D/max-2200PC 型 X 射线衍射仪(XRD)分析物相和晶型;利用德国卡尔蔡司生产的 ZEISS SIGMA 高分辨率场发射扫描电

镜(SEM)分析产物的形貌;利用比表面积孔径快速分析仪(BET)测定样品的孔结构参数和孔径分布;利用美国瓦里安公司生产的 Varian710Es 型 ICP 发射光谱仪(ICP)测定样品的金属含量。

1.4 吸附脱硫实验

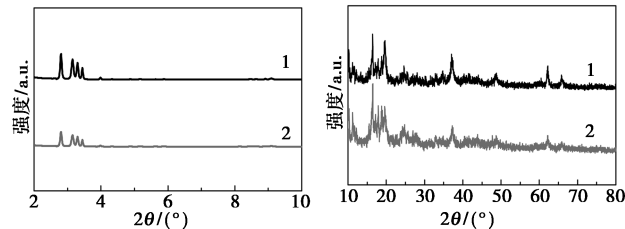
30℃ 下,在锥形瓶中放入 20 mL 硫质量浓度为 1 000 mg/L 的模拟油和 0.1 g 吸附剂,吸附 12 h 后,用 PE 气相色谱仪(FPD)分析硫含量。

2 结果与讨论

2.1 吸附剂的表征

2.1.1 XRD 分析

纯框架 MIL-101 和改性后的 Ag-Ce/MIL-101 的 XRD 谱图如图 1 所示。由图 1 中可以看出,未改性的 MIL-101 和改性后的 Ag-Ce/MIL-101 均在 2θ 为 2.79、3.30、5.17、8.46、9.09、10.3、16.5° 处出现了 MIL-101 的特征衍射峰^[20],说明银、铈金属改性 MIL-101 并未改变其原始晶格结构。改性后的 Ag-Ce/MIL-101 吸附剂的特征峰强度有所降低,这是由于银、铈的负载堵塞了骨架的部分孔道所致。



(a)小角 XRD 图

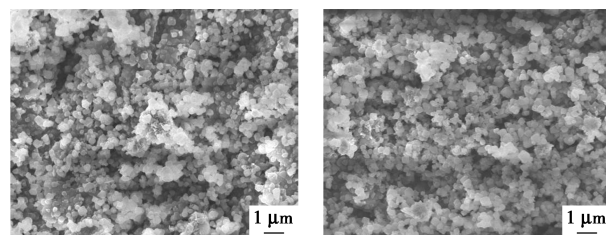
(b)大角 XRD 图

1—MIL-101;2—Ag-Ce/MIL-101

图 1 纯框架 MIL-101 和改性后 Ag-Ce/MIL-101 的 XRD 谱图

2.1.2 SEM 分析

未改性的 MIL-101 和改性后的 Ag-Ce/MIL-101 的 SEM 谱图如图 2 所示。由图 2(a)中可以看出,改性前的 MIL-101 具有一定厚度的多边形形



(a)MIL-101

(b)Ag-Ce/MIL-101

图 2 纯框架 MIL-101 和改性后 Ag-Ce/MIL-101 的 SEM 图

构。由图 2(b)中可以看出,经银离子和铈离子改性后的 Ag-Ce/MIL-101 吸附剂的形貌与未改性的 MIL-101 形貌相似。说明 Ag 和 Ce 改性 MIL-101 并未明显破坏其原始物理结构,这与 XRD 结果一致。

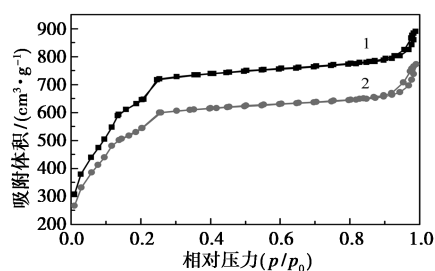
2.1.3 BET 分析

未改性的 MIL-101 和改性后的 Ag-Ce/MIL-101 的孔结构参数如表 1 所示。由表 1 可以看出,未改性的 MIL-101 的比表面积为 $2164 \text{ m}^2/\text{g}$,孔容为 $1.38 \text{ cm}^3/\text{g}$,平均孔径为 2.54 nm 。Ag-Ce/MIL-101 的比表面积($1844 \text{ m}^2/\text{g}$)和孔容($1.19 \text{ cm}^3/\text{g}$)相比纯框架分别下降了 14.8% 和 13.8% ,这是由于在改性过程中使部分孔道发生堵塞所致,与 XRD 分析结果一致。

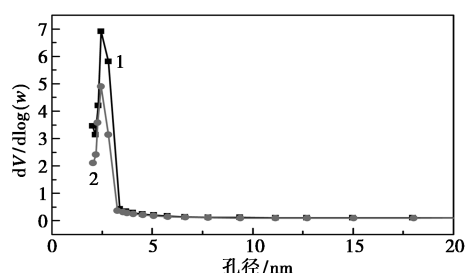
表 1 MIL-101 和 Ag-Ce/MIL-101 样品的孔结构参数

样品	比表面积/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	孔容/ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	孔径/ nm
MIL-101	2164	1.38	2.54
Ag-Ce/MIL-101	1844	1.19	2.59

未改性的 MIL-101 和改性后的 Ag-Ce/MIL-101 的 N_2 吸附-脱附等温线和 BJH 吸附孔径分布如图 3 所示。由图 3 可知, MIL-101 和 Ag-Ce/MIL-101 的最可几孔径均在 $2 \sim 3.3 \text{ nm}$ 之间,且 Ag-Ce/MIL-101 具有比 MIL-101 更小的孔容,这与表 1 中的数据相吻合。



(a) N_2 吸附-脱附等温线



(b) BJH 孔径分布图

1—MIL-101; 2—Ag-Ce/MIL-101

图 3 MIL-101 和 Ag-Ce/MIL-101 的 N_2 吸附-脱附等温线和 BJH 孔径分布图

2.1.4 ICP 分析

MIL-101 和 Ag-Ce/MIL-101 的化学组成如表 2 所示。由表 2 可知, MIL-101 中主要观察到 C、O 和 Cr 元素,而 Ag-Ce/MIL-101 吸附剂中 C 和 O 质量分数升高、Cr 元素质量分数下降,还检测到 Ag 和 Ce,且 $n(\text{Ag})/n(\text{Ce}) = 0.73$,比理论值 [$n(\text{Ag})/n(\text{Ce}) = 1$] 低。Ag-Ce/MIL-101 中银和铈质量分数分别为 0.17% 和 0.25% ,表明金属银和铈成功负载到金属有机框架上。

表 2 MIL-101 和 Ag-Ce/MIL-101 样品的化学组成分析

样品	质量分数/%					$n(\text{Ag})/$ $n(\text{Ce})$
	C	O	Cr	Ag	Ce	
MIL-101	41.89	26.76	31.35	—	—	—
Ag-Ce/MIL-101	43.26	34.85	21.51	0.16	0.22	0.73

2.2 吸附剂制备条件的优化

2.2.1 金属负载顺序对吸附脱硫性能的影响

保持金属溶液浓度均为 20 mmol/L , 0.2 g 吸附剂中加入 2 种金属溶液的量均为 1 mL ,负载温度为 130°C ,负载时间为 7 h , Ag-Ce/MIL-101 (先负载银后负载铈) 和 Ce-Ag/MIL-101 (先负载铈后负载银) 的脱硫性能对比结果如表 3 所示。

表 3 Ag-Ce/MIL-101 和 Ce-Ag/MIL-101 的脱硫性能对比结果

样品	MIN-101	Y-Ag/MIL-101	Ag-Y/MIL-101
吸附量/ $(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	18.2	24.8	26.4

由表 3 中可以看出, Ag-Ce/MIL-101 对 BT 的吸附量高于 Ce-Ag/MIL-101。这是由于铈离子吸附 BT 主要通过 S-M 配位作用,而 Ag^+ 吸附 BT 主要通过形成较强的 π 键。较强的 π 键使银离子比铈离子更难顶替下来,使先负载银离子后负载铈离子的吸附剂脱硫率更高。故在后续实验中负载顺序为先负载银后负载铈。

2.2.2 AgNO_3 溶液负载浓度对吸附脱硫性能的影响

保持先负载 Ag 后负载 Ce 的顺序, $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 溶液浓度为 20 mmol/L , 0.2 g 吸附剂中加入 2 种金属溶液量均为 1 mL ,在负载温度为 130°C 、负载时间为 7 h 的条件下,考察 AgNO_3 溶液浓度对脱硫性能的影响,结果如图 4 所示。由图 4 中可以看出,随着 AgNO_3 溶液浓度的增加, Ag-Ce/MIL-101 的脱硫率先增大后减小,当 AgNO_3 浓度为 40 mmol/L 时,脱

硫率达到最大。这是由于 AgNO_3 浓度太低时,负载的 Ag^+ 质量分数低,而浓度太高时,可交换的阳离子位减少使铈离子质量分数低,2种金属离子质量分数低均会导致脱硫效果差,故后续采用 40 mmol/L 的 AgNO_3 溶液进行负载。

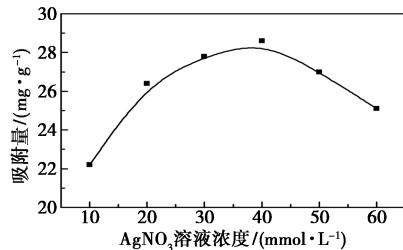


图4 AgNO_3 浓度对 Ag-Ce/MIL-101 吸附 BT 性能的影响

2.2.3 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 溶液负载浓度对吸附脱硫性能的影响

保持先负载 Ag 后负载 Ce 的顺序, AgNO_3 溶液浓度为 40 mmol/L,0.2 g 吸附剂中加入 2 种金属溶液量均为 1 mL,在 130℃ 负载 7 h 条件下,考察 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 浓度对 Ag-Ce/MIL-101 吸附脱除 BT 性能的影响,结果如图 5 所示。由图 5 可以看出,铈离子负载浓度对脱硫的影响与 Ag^+ 相似,随铈离子浓度的增加,Ag-Ce/MIL-101 的 BT 脱硫量先增大后减小,当铈离子浓度为 40 mmol/L 时,Ag-Ce/MIL-101 对 BT 的脱硫量达到最大。故后续采用 40 mmol/L 的 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 溶液进行负载制备 Ag-Ce/MIL-101。

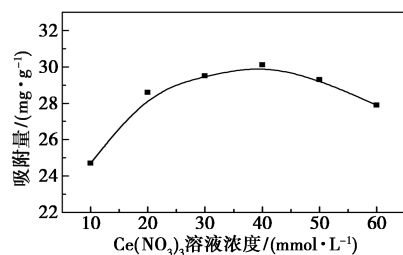


图5 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 溶液浓度对 Ag-Ce/MIL-101 吸附 BT 性能的影响

2.2.4 金属溶液用量对吸附脱硫性能的影响

保持先 Ag 后 Ce 的负载顺序, AgNO_3 溶液浓度为 40 mmol/L, $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 溶液浓度为 40 mmol/L,在 130℃ 负载 7 h 条件下,考察 AgNO_3 溶液和 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 溶液用量对 Ag-Ce/MIL-101 吸附脱除 BT 性能的影响, AgNO_3 溶液和 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 溶液的理论加入量及 Ag-Ce/MIL-101 对 BT 的吸附结果如表 4 所示。

表4 AgNO_3 溶液和 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 溶液的理论加入量

	AgNO_3 溶液 加入量/mL	$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 溶液 加入量/mL	吸附量/ ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)
样品 1	1	1	30.1
样品 2	2	2	32.8
样品 3	4	4	31.9
样品 4	6	6	26.9

由表 4 中可以看出,Ag-Ce/MIL-101 对 BT 的吸附容量随溶液用量的增加先增大后减小,样品 2 的溶液用量使 Ag-Ce/MIL-101 达到最好的 BT 脱除效果,此时 BT 的吸附容量为 32.8 mg/g。样品 3 和样品 4 中银和铈用量较高,但 BT 吸附容量较低,这是由于浓度过高的金属盐溶液在负载过程中过度填充吸附剂孔道所致,Ag 和 Ce 的负载量不能大幅增加。故后续采用样品 2 的金属溶液用量及配比。

2.2.5 金属负载时间对吸附脱硫性能的影响

保持先 Ag 后 Ce 的负载顺序, AgNO_3 溶液浓度为 40 mmol/L, $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 溶液浓度为 40 mmol/L,0.2 g 吸附剂中 AgNO_3 溶液加入量为 2 mL, $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 溶液加入量为 2 mL,负载时间为 7 h,考察银、铈负载温度对 Ag-Ce/MIL-101 吸附脱除 BT 效果的影响,结果如表 5 所示。

表5 不同负载温度下催化剂的脱硫性能对比结果

负载温度/℃	130	150	170
吸附量/($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	32.8	33.7	30.2

由表 5 中可以看出,在 130、150℃ 和 170℃ 负载得到的 Ag-Ce/MIL-101 吸附剂对 BT 的吸附容量分别为 32.8、33.7 mg/g 和 30.2 mg/g,其中 Ag-Ce/MIL-101 (150℃) 对 BT 的吸附性能最好,Ag-Ce/MIL-101 (170℃) 对 BT 的吸附性能最差,这是由于金属负载温度过高会影响金属框架的热稳定性进而影响脱硫效果,故采用金属负载温度为 150℃。

2.2.6 金属负载时间对吸附脱硫性能的影响

保持先 Ag 后 Ce 的负载顺序, AgNO_3 溶液浓度为 40 mmol/L, $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 溶液浓度为 40 mmol/L,0.2 g 吸附剂中 AgNO_3 溶液和 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 溶液加入量均为 2 mL,负载温度为 150℃,考察银、铈负载时间对 Ag-Ce/MIL-101 吸附脱除 BT 效果的影响,结果如图 6 所示。

由图 6 中可以看出,Ag-Ce/MIL-101 对 BT 的吸附量随着负载时间的增加先升后降,吸附时间为

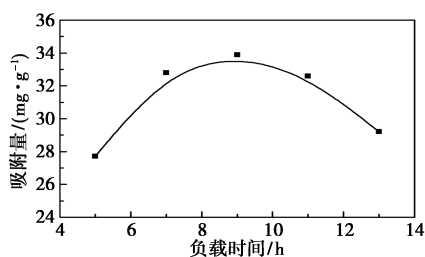


图 6 负载时间对 Ag-Ce/MIL-101 吸附 BT 性能的影响

9 h 时 Ag-Ce/MIL-101 对 BT 的吸附容量达到最佳 (33.9 mg/g); 当金属负载时间大于 9 h 时, 由于过多的金属会堵塞 Ag-Ce/MIL-101 的部分孔道, 从而使 Ag-Ce/MIL-101 对 BT 的吸附性能降低。故采用金属负载时间为 9 h。

3 结论

(1) 通过水热法合成了具有大比表面积 of 的金属有机骨架 MIL-101, 进一步通过银、铈双金属改性制备了 Ag-Ce/MIL-101 吸附剂。发现改性 Ag-Ce/MIL-101 未改变 MIL-101 的原始晶型结构, 但比表面积和孔容均有所降低。Ag-Ce/MIL-101 中银和铈质量分数分别为 0.17% 和 0.25%。

(2) 适宜 Ag-Ce/MIL-101 的制备条件为: 先银后铈的负载顺序, AgNO₃ 溶液负载浓度为 40 mmol/L, Ce(NO₃)₃ 溶液负载浓度为 40 mmol/L, 0.2 g 骨架材料中 AgNO₃ 和 Ce(NO₃)₃ 溶液的负载用量均为 2 mL, 负载温度为 150℃, 负载时间为 9 h。金属改性后 Ag-Ce/MIL-101 对 BT 的吸附效果明显优于纯框架 MIL-101, 当吸附剂质量为 0.1 g、模拟油用量为 20 mL、吸附温度为 30℃、吸附时间为 12 h 时, Ag-Ce/MIL-101 对 BT 的吸附容量达到 33.9 mg/g。

参考文献

[1] 李文秀, 张华, 范俊刚, 等. 改性 γ -Al₂O₃ 的制备及其对苯并噻吩吸附的性能[J]. 石油学报(石油加工), 2014, 30(6): 984-989.

[2] 单佳慧, 曹宇锋, 喻红梅, 等. 一步水热法合成铜改性的介孔 γ -Al₂O₃ 及其吸附脱硫性能研究[J]. 应用化工, 2015, 44(1): 104-108.

[3] 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.

[4] Ghubayra R, Nuttall C, Hodgkiss S, *et al.* Oxidative desulfurization of model diesel fuel catalyzed by carbon-supported heteropoly acids[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2019, 253: 309-316.

[5] Shah S S, Ahmad I, Ahmad W, *et al.* Study on adsorptive capability of acid activated charcoal for desulphurization of model and com-

mercial fuel oil samples[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2018, 6(4): 4037-4043.

- [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] Dang S, Zhao L, Yang Q, *et al.* Competitive adsorption mechanism of thiophene with benzene in FAU zeolite: The role of displacement[J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 328: 172-185.
- [8] Golubev O V, Zhou H, Karakhanov E A. Reactive adsorption desulfurization of dibenzothiophene in presence of mesoporous adsorbents[J]. Russian Journal of Applied Chemistry, 2021, 94: 586-594.
- [9] 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.
- [10] Emam H E, Ahmed H B, El-Deib H R, *et al.* Non-invasive route for desulfurization of fuel using infrared-assisted MIL-53(Al)-NH₂ containing fabric[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2019, 556: 193-205.
- [11] Qiu S, Du J H, Xiao Y H, *et al.* Hierarchical porous HKUST-1 fabricated by microwave-assisted synthesis with CTAB for enhanced adsorptive removal of benzothiophene from fuel[J]. Separation and Purification Technology, 2021, 271: 118868.
- [12] 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.
- [13] Su J, Hu T H, Murase R, *et al.* Redox activities of metal-organic frameworks incorporating rare-earth metal chains and tetraethiafulvalene linkers[J]. Inorganic Chemistry, 2019, 58(6): 3698-3706.
- [14] Qin J, Tan P, Jiang Y, *et al.* Functionalization of metal-organic frameworks with cuprous sites using vapor-induced selective reduction: Efficient adsorbents for deep desulfurization[J]. Green Chemistry, 2016, 18(11): 3210-3215.
- [15] Shi Shu, Li Y X, Liu X Q, *et al.* Fabrication of Cu⁺ sites in confined spaces for adsorptive desulfurization by series connection double-solvent strategy[J]. Green Energy & Environment, 2020, 7(2): 345-351.
- [16] Huang C C, Zhao Z P, Ping E M, *et al.* Combination of coordinatively unsaturated metal sites and silver nano-particles in a Ni-based metal-organic framework for adsorptive desulfurization[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2021, 323: 111241.
- [17] Zhang P, Xu Y Y, Guo K L, *et al.* Hierarchical-pore UiO-66 modified with Ag⁺ for π -complexation adsorption desulfurization[J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, 418: 126247.
- [18] Jin Y, Wu J, Wang J, *et al.* Highly efficient capture of benzothiophene with a novel water-resistant-bimetallic Cu-ZIF-8 material[J]. Inorganica Chimica Acta, 2020, 503: 119412.
- [19] Khan N A, Kim C M, Jung S H. Adsorptive desulfurization using Cu-Ce/metal-organic framework: Improved performance based on synergy between Cu and Ce[J]. Chemical Engineering Journal, 2016, 311: 20-27.
- [20] Rajati H, Navarchian A H, Tangestaninejad S. Preparation and characterization of mixed matrix membranes based on Matrimid/PVDF blend and MIL-101(Cr) as filler for CO₂/CH₄ separation[J]. Chem Eng J, 2018, 185(44): 92-104. ■