

油气/水蒸气在乙二胺改性 MIL-101(Cr)-NDC 材料上的吸附性能研究

吴 坤¹, 潘丽燕¹, 黄维秋², 徐 荣¹, 张 琪¹, 钟 璟^{1*}

(1. 常州大学石油化工学院, 江苏省绿色催化重点实验室, 江苏常州 213164;
2. 常州大学石油工程学院, 江苏省油气储运技术重点实验室, 江苏常州 213106)

摘要:以乙二胺(ED)为改性剂对 MIL-101(Cr)-NDC 进行表面改性,以改变材料的亲油疏水性能。经 XRD、FT-IR、N₂ 吸附和脱附等表征表明,ED 分子成功连接入材料中。采用 C₅~C₇ 正构烷烃模拟油气组份测定材料的油气吸附性能,并考察了相对湿度对改性前后材料油气吸附性能的影响。结果表明,25℃下,C₅~C₇ 正构烷烃和水蒸气在 ED-MIL-101(Cr)-NDC 上静态吸附量分别为 0.558、0.695、0.613 g/g 和 0.254 g/g,与改性前材料相比,ED-MIL-101(Cr)-NDC 的 C₅~C₇ 正构烷烃静态吸附量较高,水蒸气静态吸附量较低;ED-MIL-101(Cr)-NDC 在 97% 相对湿度下的 C₅~C₇ 正构烷烃动态吸附量为 0% 相对湿度下 C₅~C₇ 正构烷烃静态吸附量的 65% 左右。改性后材料的油气静态吸附性能提升明显,且水蒸气对 ED-MIL-101(Cr)-NDC 油气吸附影响较小。

关键词: MIL-101(Cr)-NDC; 乙二胺改性; 吸附性能; C₅-C₇ 正构烷烃; 水蒸气

中图分类号: O647.3

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2016)06-0121-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2016.06.029

Adsorption properties of gasoline vapor/water vapor mixtures on the ED-functionalized MIL-101(Cr)-NDC

WU Shen¹, PAN Li-yan¹, HUANG Wei-qiu², XU Rong¹, ZHANG Qi¹, ZHONG Jing^{1*}

(1. Jiangsu key Laboratory of Advanced Catalytic Materials and Technology, School of Petrochemical Engineering Changzhou University, Changzhou 213164, China; 2. Jiangsu Provincial Key Laboratory of Oil and Gas Storage and Transportation Technology, School of Petroleum Engineering, Changzhou University, Changzhou 213016, China)

Abstract: In order to change the hydrophobic and lipophilic properties, ethylenediamine (ED) is added for surface modification of MIL-101(Cr)-NDC. The power XRD, FT-IR, N₂ adsorption and desorption results show that ED is successfully linked into the framework. The static adsorption amounts of C₅-C₇ n-alkanes and water vapor on MIL-101(Cr)-NDC and ED-MIL-101(Cr)-NDC are measured. The influence of relative humidity on C₅-C₇ n-alkanes adsorption performance is also evaluated. Compared with MIL-101(Cr)-NDC, ED-functionalized material has higher adsorption efficiency of C₅-C₇ n-alkanes but lower adsorption efficiency of water vapor. The dynamic adsorption capacities of n-alkanes on ED-MIL-101(Cr)-NDC at a relative humidity of 97% are about 65% of the amounts at a relative humidity of 0%. After modification, the adsorption performance of gasoline vapor is significantly enhanced but water vapor shows little effect on the adsorption behavior of gasoline vapor on ED-MIL-101(Cr)-NDC.

Key words: MIL-101(Cr)-NDC; ED-functionalized; adsorption performance; C₅-C₇ n-alkanes; water vapor

MIL-101(Cr)是一种典型的金属有机骨架材料(MOFs),作为潜在的油气回收吸附剂与活性炭相比不仅具有更高的油气吸附量,还能克服吸附热效应明显和循环使用性能差等缺点^[1-2]。然而 MIL-101(Cr)是一种亲水性材料,其在 25℃ 下对水的吸附量高达 1.28 cm³/g^[3],在实际使用过程中水分子的存在会与油气分子产生竞争吸附而占据更多的吸附位点,进而影响油气在 MIL-101(Cr)材料上的吸附性能^[4],因此提高 MIL-101(Cr)的憎水性能至关重要。

为了改善 MIL-101(Cr)的憎水性能,李忠等^[5]将对苯二甲酸配体换成 1,4-萘二甲酸,制备了 MIL-101(Cr)-NDC,尽管改变链体后材料的水吸附量降低,但其 C₆~C₇ 正构烷烃的吸附量较文献报道低。表面改性是改变材料亲油疏水性的一种常用方法^[6-7]。Ko 等^[8]研究了不同基团改性后 MIL-101(Cr)的水蒸气吸附性能,结果表明:羧基、氨基等简单亲水基团能提高材料的水蒸气吸附量;而一些复杂亲水基团由于其中存在羰基、烷基等憎水性基团,以这些基团改性后的材料的水蒸气吸附量下降。关

收稿日期:2015-11-27

基金项目:国家自然科学基金(21276029);江苏省自然科学基金(BK20131142);江苏省青蓝工程资助项目(BRA2015375);江苏省科技成果转化专项资金(BA2015166)

作者简介:吴坤(1990-),男,硕士生,主要从事吸附分离技术的研究,1016345546@qq.com;钟璟(1972-),女,博士,教授,主要从事新型分离技术的研究,通讯联系人,zjwy@cczu.edu.cn。

于表面改性对 MIL-101(Cr)-NDC 油气吸附的影响的研究至今仍然未有报道。

笔者利用不饱和金属位在 MIL-101(Cr) 表面连接上 $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$ 基团的方法^[9], 通过加入适量的乙二胺成功对 MIL-101(Cr)-NDC 进行表面改性, 以 $\text{C}_5 \sim \text{C}_7$ 正构烷烃模拟实际油气组份, 并对改性前后材料的结构及吸附性能进行了表征。

1 实验内容

1.1 试剂

1,4-萘二甲酸(质量分数 $\geq 98\%$), 天津阿法爱莎化学有限公司生产; 正戊烷(分析纯)、正己烷(分析纯)、正庚烷(分析纯), 上海凌峰化学试剂有限公司生产; 无水乙醇(分析纯)、*N,N*-二甲基甲酰胺(分析纯)、九水合硝酸铬(分析纯)、氢氟酸(质量分数 $\geq 40\%$)、甲苯(分析纯), 国药集团化学试剂有限公司生产; 乙酸(分析纯), 上海申博化工有限公司生产; 乙二胺(分析纯), 江苏盛强功能化学股份有限公司生产。

1.2 ED-MIL-101(Cr)-NDC 的制备

MIL-101(Cr)-NDC 的合成以及纯化参考文献[10]。ED 改性 MIL-101(Cr)-NDC 材料的方法参考文献[9]。

1.3 物理性能表征

利用日本 Rigaku 公司生产的 D/max 2500 PC 型 X 射线衍射仪(XRD)对改性前后样品的物相进行表征, 其中, 以 $\text{Cu-K}\alpha(1.540\ 2\ \text{\AA})$ 为射线源, 测试电压为 40 kV, 电流为 100 mA, 扫描范围 2θ 为 $2 \sim 20^\circ$, 步长为 0.02° ; 改性前后样品与 KBr 烘干除水, 混合压片后采用美国 Nicolet 公司生产的 PROTEG 460 型傅里叶变换红外光谱仪进行分析; 采用美国麦克仪器公司生产的 TriStar II 3020 v1.02 型比表面积孔径分析仪在液氮温度(77 K)下测定改性前后样品的氮气吸附等温线, 改性前后样品测定前在

150℃、真空下脱气预处理 12 h。根据测试所得吸附等温线对改性前后样品进行孔结构和比表面分析: 取相对压力为 0.08 ~ 0.2 之间的吸附数据计算样品的 BET 比表面积, 采用 *t*-plot 法计算材料的孔容, 孔径分布是基于 DFT(密度泛函理论)方法通过分析吸附或脱附曲线获得。

1.4 吸附性能表征

1.4.1 单组份静态吸附-脱附实验

单组份静态吸附-脱附实验方法参考文献[11], 根据吸附前后和解吸前后的质量计算静态饱和吸附量和解吸率:

$$X = (m_2 - m_1) / m_1 \quad (1)$$

$$Y = [(m_3 - m_4) / (m_2 - m_1)] \times 100\% \quad (2)$$

式中, X 为饱和吸附量, g/g; Y 为解吸率, %; m_1 和 m_2 分别为吸附前后吸附剂样品的质量, g; m_3 和 m_4 分别为解吸前后吸附剂样品的质量, g。

1.4.2 油气/水蒸气吸附实验

分别用不同相对湿度的吹扫气吹扫 25℃ 恒温水浴槽中的正构烷烃料液罐, 产生不同浓度的油气/水蒸气进行动态吸附实验。吹扫气由氮气吹扫水蒸气产生, 相对湿度的控制方法参考文献[12], 吹扫气中正构烷烃浓度和相对湿度稳定后接入吸附柱, 气体通过吸附柱进行吸附, 0% 湿度即为正构烷烃单组份动态吸附。通过吸附剂吸附前后质量变化得总吸附量。正构烷烃和水蒸气动态吸附容量的计算式为^[7]:

$$q_c = [FC_0 \int_0^t (1 - C_A/C_0) dt - V'C_0] / m_6 \quad (3)$$

$$q_0 = m_5 - q_c \quad (4)$$

式中, q_c 为正构烷烃动态吸附量, g/g; q_0 为水蒸气动态吸附量, g/g; F 为吹扫气流量, mL/min; C_0 为入口处正构烷烃的浓度, g/mL; C_A 为出口处正构烷烃的浓度, g/mL; t 为吸附时间, min; m_6 为吸附质质量, g; m_5 为吸附质的总吸附量, g/g; V' 为吸附床层空隙及前后管路死空间体积, cm^3 。

(上接第 120 页)

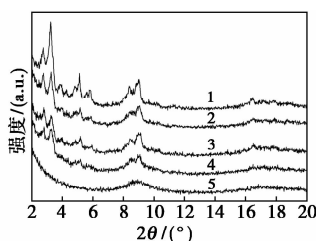
- [2] 廖礼, 周琳, 冉照辉, 等. 超低浓度胍胶压裂液在苏里格气田的应用研究[J]. 钻采工艺, 2013, 36(5): 96-99.
- [3] 张林, 沈一丁, 隋明炜, 等. 低浓度胍胶压裂液有机硼交联剂 YJ-P 合成与应用[J]. 精细化工, 2013, 30(1): 104-107.
- [4] Hong Sun, Qi Qu. High-efficiency boron crosslinkers for low-polymer fracturing fluids; SPE, 140817[P]. 2011-04-11.
- [5] Neil Jason Williams, et al. Fracturing fluid with low-polymer loading using a new set of boron crosslinkers; Laboratory and field studies; SPE, 151715[P]. 2012-02-15.

- [6] D. Loveless, et al. Multifunctional boronic acid crosslinker for fracturing fluids; SPE, 17404[P]. 2014-01-20.
- [7] Phillip C. Harris, et al. Real-time control of low-polymer fracturing fluid; SPE, 63238[P]. 2000-10-01.
- [8] 郭和坤, 朱琪. 胍胶稠化剂对低渗透砂岩气藏储层伤害的实验研究[J]. 科学技术与工程, 2015, 22(15): 24-28.
- [9] 刘玉婷, 管宝山, 梁利, 等. 低浓度香豆胶压裂液室内研究[J]. 科学技术与工程, 2015, 3(15): 75-78.
- [10] 林波, 刘通义, 赵众从, 等. 新型清洁压裂液的流变实验研究[J]. 钻井液与完井液, 2011, 28(4): 64-66. ■

2 结果与讨论

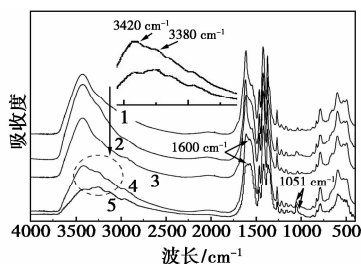
2.1 ED-MIL-101(Cr)-NDC 的结构表征

加入不同量乙二胺后 MIL-101(Cr)-NDC 材料的 XRD 图和红外谱图分别如图 1 和图 2 所示。由图 1 可知,当乙二胺加入量低于 90 μL 时,晶体的出峰位置与文献[5]中一致且没有出现晶型结构坍塌的现象,说明晶型没有改变。由图 2 可知,当乙二胺加入量高于 75 μL 时,改性后材料的红外谱图在 3 380 cm^{-1} 以及 1 600 cm^{-1} 处出现了 N—H 吸收峰,由于 N—H 键在 3 420 cm^{-1} 的峰与材料中存在的羟基的峰重合,因此该峰不是很明显,1 051 cm^{-1} 处出现了 C—N 吸收峰。综上可知,乙二胺的加入量为 75 μL 时,改性实验成功。



1—0 μL ; 2—50 μL ; 3—60 μL ; 4—75 μL ; 5—90 μL

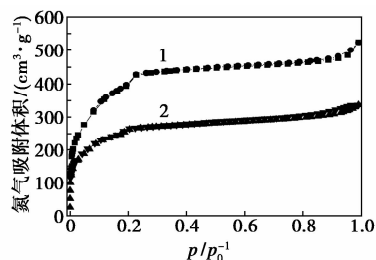
图 1 不同乙二胺加入量后 MIL-101(Cr)-NDC 的 XRD 图



1—0 μL ; 2—50 μL ; 3—60 μL ; 4—75 μL ; 5—90 μL

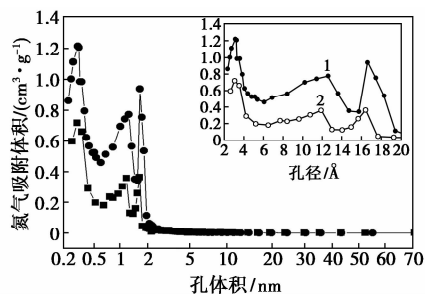
图 2 不同乙二胺加入量后 MIL-101(Cr)-NDC 的红外谱图

改性前后材料的氮气吸附脱附曲线如图 3 所示。由图 3 可知,改性后材料的比表面积由 1 358 m^2/g 下降为 874 m^2/g ,孔容由 0.81 cm^3/g 下降为 0.62 cm^3/g 。比表面积与孔容的下降是因为乙二胺分子与材料相连后占据了孔道,阻碍了 N_2 的扩散与吸附^[13]。改性前后材料的孔径分布图如图 4 所示。这是由于随着乙二胺分子连接到材料结构的通道中,改性后材料与改性前相比孔径出现较小幅度的下降^[14],进一步说明了乙二胺成功连接到材料中。



1—MIL-101(Cr)-NDC; 2—ED-MIL-101(Cr)-NDC

图 3 改性前后材料的氮气吸附脱附曲线



1—MIL-101(Cr)-NDC; 2—ED-MIL-101(Cr)-NDC

图 4 改性前后材料的孔径分布图

2.2 改性前后材料的吸附性能

2.2.1 静态吸附

25 $^{\circ}\text{C}$ 下,改性前后材料的 $\text{C}_5 \sim \text{C}_7$ 正构烷烃和水蒸气的静态饱和吸附量如表 1 所示。由表 1 可知,ED-MIL-101(Cr)-NDC 的 $\text{C}_5 \sim \text{C}_7$ 正构烷烃的静态吸附量分别为 0.558、0.695、0.613 g/g 与改性前相比分别提高 44.9%、50.1%、45.6%,水蒸气静态吸附量下降 16.7%。ED-MIL-101(Cr)-NDC 油气吸附量的提高得益于 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 基团的连接,其为油气分子提供了更多的吸附位点^[15]。

表 1 $\text{C}_5 \sim \text{C}_7$ 正构烷烃以及水蒸气的静态吸附量

吸附次数	MIL-101(Cr)-NDC 对不同吸附质的饱和吸附量/($\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)			
	C_5	C_6	C_7	H_2O
	吸附	吸附	吸附	吸附
第 1 次	0.385	0.463	0.421	0.305
第 2 次	0.380	0.458	0.415	0.303
第 3 次	0.380	0.450	0.403	0.303

吸附次数	ED-MIL-101(Cr)-NDC 对不同吸附质的吸附量/($\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) 以及较 MIL-101(Cr)-NDC 吸附增加量/%			
	C_5	C_6	C_7	H_2O
	吸附	增加	吸附	增加
第 1 次	0.558	44.9	0.695	50.1
第 2 次	0.555	46.1	0.688	50.2
第 3 次	0.548	44.2	0.676	50.2

MIL-101(Cr)-NDC 与 MIL-101(Cr) 的空间构型相同,是以 Cr—O—Cr 键为支点,1,4-萘二甲酸为支链在空间形成的四面体结构^[14]。改性后材料中 1 个 Cr 离子通过不饱和金属位与乙二胺相连接,水分子进入改性后材料结构通道中的示意图如图 5 所示。尽管改性后材料连接的 NH₂—CH₂—CH₂—NH₂ 中包含亲水基团—NH₂,但由于—CH₂—CH₂—基团的存在会将亲水基团在空间上隔开,从而导致—NH₂ 被隔离在材料的四面体结构之外,因此,—NH₂ 对以四面体为基本结构的 ED-MIL-101(Cr)-NDC 材料的水吸附量的影响较小^[8],另一方面,当水分子从通道进入结构中时,—CH₂—CH₂—会在空间上阻碍水分子进入结构与 Cr—OH 形成氢键,从而降低材料的水吸附能力。从实验的结果可知,改性后材料的水蒸气静态吸附量较改性前出现较小幅度下降,其结果与 Ko 等以含有憎水基的亲水基团为改性剂对 MIL-101(Cr) 改性后所测得的材料水蒸气吸附量下降的实验结论一致^[8]。

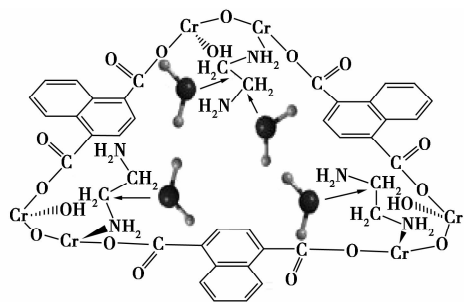


图 5 水分子进入改性后材料结构通道中的示意图

改性前后材料 C₅ ~ C₇ 正构烷烃和水分子的 3 次反复吸附的解吸率如表 2 所示,其值均基本高于 95%,结合表 1 中改性前后材料 3 次反复吸附的吸附量变化较小的事实可知,C₅ ~ C₇ 正构烷烃和水分子在改性前后材料上的吸附在真空加热环境下较易解吸,且解吸较为完全。

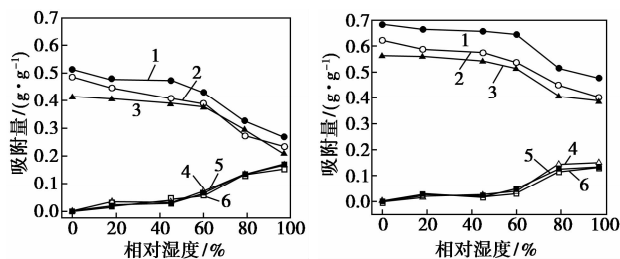
表 2 C₅ ~ C₇ 正构烷烃以及水蒸气的静态吸附量解吸率

解吸次数	吸附质							
	MIL-101(Cr)-NDC				ED-MIL-101(Cr)-NDC			
	C ₅	C ₆	C ₇	H ₂ O	C ₅	C ₆	C ₇	H ₂ O
第 1 次解吸率/%	96.8	95.1	96.3	90.1	98.2	97.8	97.4	94.1
第 2 次解吸率/%	94.7	97.8	96.1	97.5	97.3	97.8	96.9	95.0
第 3 次解吸率/%	97.4	96.7	98.0	96.7	99.1	99.3	97.8	95.9

2.2.2 油气/水蒸气动态吸附

根据穿透曲线计算的 25℃ 下改性前后材料在

不同相对湿度下的 C₅ ~ C₇ 正构烷烃和水蒸气的动态吸附量如图 6 所示。图 6(a) 中,0% 相对湿度下 C₅ ~ C₇ 正构烷烃在 MIL-101(Cr)-NDC 上的动态吸附量分别为 0.414、0.513、0.486 g/g,随着相对湿度的增加,C₅ ~ C₇ 正构烷烃的动态吸附量降低,其原因是随着水蒸气浓度的增加,水蒸气在吸附质表面的传质速率增加^[16],更多的水分子进入到材料结构中,占据了更多的吸附位,当相对湿度增加到 97% 时,C₅ ~ C₇ 正构烷烃的动态吸附量分别为 0% 相对湿度下的 50.5%、50.1%、48.1%;图 6(b) 中,0% 相对湿度下 C₅ ~ C₇ 正构烷烃在改性后材料上的动态吸附量分别为 0.563、0.698、0.622 g/g,较改性前提高 30% 左右,且改性后材料油气吸附量受相对湿度的影响减小,当相对湿度增加到 97% 时,C₅ ~ C₇ 正构烷烃的动态吸附量分别为 0% 相对湿度下的 68.9%、69.7%、64.6%。ED-MIL-101(Cr)-NDC 的 C₅ ~ C₇ 正构烷烃的动态吸附量受水蒸气影响较 MIL-101(Cr)-NDC 小,其原因是随着 ED 连接到材料中,—CH₂—CH₂—基团在为 C₅ ~ C₇ 正构烷烃提供更多的吸附位点的同时阻碍了水分子吸附到结构中。



(a) MIL-101(Cr)-NDC 的 C₅ ~ C₇ 以及水蒸气吸附量 (b) ED-MIL-101(Cr)-NDC 的 C₅ ~ C₇ 以及水蒸气吸附量

1—正己烷/水蒸气中正己烷吸附量;2—正庚烷/水蒸气中正庚烷吸附量;3—正戊烷/水蒸气中正戊烷吸附量;4—正戊烷/水蒸气中水蒸气吸附量;5—正己烷/水蒸气中水蒸气吸附量;6—正庚烷/水蒸气中水蒸气吸附量

图 6 不同相对湿度下 C₅ ~ C₇ 正构烷烃和水蒸气的动态吸附量

2.3 与油气吸附剂吸附性能对比

制备的吸附剂与文献报道的油气吸附剂吸附性能的对比如表 3 所示。从表 3 中可以看出,虽然 MIL-101(Cr)-NDC 的水蒸气吸附量远低于文献已报道的油气吸附剂,但其油气吸附量也较低。乙二胺改性后的 ED-MIL-101(Cr)-NDC 的油气吸附性能高于活性炭、硅胶和 MIL-101(Cr),且水蒸气吸附量较低。囊状二氧化硅的油气吸附性能虽然高于 ED-MIL-101(Cr)-NDC,但其水蒸气吸附量与 ED-

MIL-101(Cr)-NDC 相比较,不利于湿度环境下油气的回收。总体而言,ED-MIL-101(Cr)-NDC 作为油气回收吸附剂与文献报道的油气吸附剂相比,在具有较低水蒸气吸附量的同时拥有较好的油气吸附性能,可作为潜在的优质吸附剂应用于湿度环境下的油气吸附回收。

表3 文献报道的油气吸附性能

油气吸附剂	油气组份	油气组份 吸附量/ ($\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	水吸附量/ ($\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	参考文献
硅胶	正己烷	0.432	0.453	7
活性炭	正己烷	0.431	0.604	
囊状二氧化硅	正己烷	1.270	0.457	
MIL-101(Cr)	正己烷	0.486	—	17
MIL-101(Cr)	—	—	1.280	3
Functionalized-MIL-101(Cr)	—	—	0.55~1.02	8
MIL-101(Cr)-NDC	正己烷	0.357	0.288	5
	正庚烷	0.300		
ED-MIL-101(Cr)-NDC	正戊烷	0.558	0.254	本文工作
	正己烷	0.695		
	正庚烷	0.613		

3 结论

(1)通过加入合适的乙二胺改性剂对 MIL-101(Cr)-NDC 材料进行表面改性,成功制备了 ED-MIL-101(Cr)-NDC,改性后材料的比表面积由 $1\,358\text{ m}^2/\text{g}$ 下降为 $874\text{ m}^2/\text{g}$,孔容由 $0.81\text{ cm}^3/\text{g}$ 下降为 $0.62\text{ cm}^3/\text{g}$,改性后材料的孔径与改性前相比基本保持不变。

(2)25℃下,ED-MIL-101(Cr)-NDC 材料的 $\text{C}_5\sim\text{C}_7$ 正构烷烃以及水蒸气的静态吸附量分别为 0.558、0.695、0.613 g/g,与改性前相比分别提高 44.9%、50.1%、45.6%,水蒸气首次静态吸附量下降 16.7%,且 3 次反复吸附对材料吸附量的影响较小,改性前后材料 $\text{C}_5\sim\text{C}_7$ 正构烷烃吸附解吸率基本高于 95%。

(3)在 0% 相对湿度下, $\text{C}_5\sim\text{C}_7$ 正构烷烃在 ED-MIL-101(Cr)-NDC 上的动态吸附量分别为 0.563、0.698、0.622 g/g,较改性前提高 30% 左右;相对湿度对 $\text{C}_5\sim\text{C}_7$ 正构烷烃的动态吸附量影响较改性前降低,当相对湿度为 97% 时, $\text{C}_5\sim\text{C}_7$ 正构烷烃的动态吸附量分别为 0% 相对湿度下的 68.9%、69.7%、64.6%。

参考文献

- [1] Ferey G, Mellot-Draznieks C, Serre C, *et al.* A chromium terephthalate-based solid with unusually large pore volumes and surface area[J]. *Science*, 2005, 309(5743): 2040-2042.
- [2] 黄维秋,吕爱华,钟璟,等. 活性炭吸附回收高含量油气的研究[J]. *环境工程学报*, 2007, 1(2): 73-77.
- [3] Kusgens P, Rose M, Senkovska I, *et al.* Characterization of metal-organic frameworks by water adsorption[J]. *Micropor Mesopor Mater*, 2009, 120(3): 325-330.
- [4] 高华生,汪大翠,叶芸春,等. 空气湿度对低浓度有机蒸气在活性炭上吸附平衡的影响[J]. *环境科学学报*, 2002, 22(2): 194-198.
- [5] 赵祯霞,李忠,夏启斌,等. 憎水性 MIL-101 铬金属有机骨架材料的制备方法:CN,102408447A[P]. 2011-07-28.
- [6] Burns G T, Hann J R, Lantz C W. 具有降低比表面积的疏水硅胶:CN,988027550[P]. 1998-02-18.
- [7] Wang H N, Tang M, Zhang K, *et al.* Functionalized hollow siliceous spheres for VOCs removal with high efficiency and stability[J]. *J Hazard Mater*, 2014, 268(15): 115-123.
- [8] Ko N, Choi P G, Hong J, *et al.* Tailoring the water adsorption properties of MIL-101 meta-organic frameworks by partial functionalization[J]. *J Mater Chem A*, 2015, (3): 2057-2064.
- [9] Hwang Y K, Hong D Y, Chang J S, *et al.* Amine grafting on coordinatively unsaturated metal centers of MOFs; consequences for catalysis and metal encapsulation[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2008, 47(22): 4144-4148.
- [10] 师娇. 一种新型铬基金属有机骨架材料的合成及其吸附性能[D]. 广州:华南理工大学, 2012.
- [11] 王红宁,戎霄,黄维秋,等. 囊泡状二氧化硅的合成及油气吸附性能[J]. *高等学校化学学报*, 2014, 35(12): 2516-2522.
- [12] 李凯. CO_2 、 CS_2 水解催化剂的开发及机理研究[D]. 昆明:昆明理工大学, 2013.
- [13] 李超,王亦修,孟凡超,等. 氨基改性 MIL-101(Cr)用于 CH_4/CO_2 吸附分离的研究[J]. *天然气化工(C1 化学与化工)*, 2015, 40(1): 24-29.
- [14] Wickenheisser M, Jeremias F, Henninger S K, *et al.* Grafting of hydrophilic ethylene glycols or ethylenediamine on coordinatively unsaturated metal sites in MIL-100(Cr) for improved water adsorption characteristics[J]. *Inorg Chem Acta*, 2013, 407: 145-152.
- [15] Hu Q, Li J J, Hao Z P, *et al.* Dynamic adsorption of volatile organic compounds on organofunctionalized SBA-15 materials[J]. *Chem Eng J*, 2009, 149(1/2/3): 281-288.
- [16] Li J R, Kuppler R J, Zhou H C. Selective gas adsorption and separation in metal-organic frameworks[J]. *Chem Soc Rev*, 2009, 38(5): 1477-1504.
- [17] Sun X J, Miao J P, Xiao J, *et al.* Heterogeneity of adsorption sites and adsorption kinetics of *n*-hexane on metal-organic framework MIL-101(Cr)[J]. *Chinese J Chem Eng*, 2014, 22: 962-967. ■