[Article]

doi: 10.3866/PKU.WHXB201309021

www.whxb.pku.edu.cn

磺酸功能化金属-有机骨架吸附脱氮性能

王朝阳 李 钢* 孙志国

(大连理工大学化工学院, 精细化工国家重点实验室, 辽宁 大连 116024)

摘要: 以硝基甲烷为溶剂, 采用三氟甲磺酸酐(Tf_2O)和浓硫酸对金属有机骨架材料 MIL-101(Cr) $\{\text{Cr}_3\text{F}(\text{H}_2\text{O})_2\text{O}[(\text{O}_2\text{C})-\text{C}_6\text{H}_4-(\text{CO}_2)]_3 \cdot n\text{H}_2\text{O} (n \sim 25)\}$ 进行磺酸功能化修饰, 使其孔壁配体上形成磺酸基团. 通过改变 MIL-101(Cr)、 Tf_2O 和浓硫酸的摩尔配比, 得到含有不同磺酸基团数量的 S-MIL-101(Cr), 对磺化后的材料进行了 X 射线衍射(XRD)、傅里叶变换红外(FTIR)、氮气物理吸附、酸碱电位滴定以及热重分析(TGA)表征. 结果表明, 磺酸功能化后 MIL-101(Cr) 的孔道结构仍然保持, 比表面积和孔径有所下降, 表面磺酸基团的数量根据磺化程度的不同从 0.21 到 0.42 $\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ 不等. 将磺酸功能化后的 MIL-101(Cr) 用于液体燃料的吸附脱氮, 发现磺酸功能化能够增强 MIL-101(Cr) 与含氮化合物的相互作用, 有利于其对碱性氮化物的吸附脱除. 相对于未经磺化的样品, 按照摩尔配比 $n(\text{MIL-101(Cr)}):n(\text{H}_2\text{SO}_4):n(\text{Tf}_2\text{O})=1:3:4.5$ 反应得到的磺酸功能化 MIL-101(Cr) 对喹啉和吲哚的吸附量提高较大, 其对喹啉和吲哚的 Langmuir 最大吸附量分别提高了 12.2% 和 6.3%. 通过乙醇洗涤, 吸附剂可再生, 经过三次再生之后的吸附剂对模拟燃料中含氮化合物的吸附量没有明显的降低.

关键词: 金属有机骨架; 磺酸功能化; 吸附脱氮; Langmuir 吸附; 吸附等温线
中图分类号: O647

Denitrogenation through Adsorption to Sulfonated Metal-Organic Frameworks

WANG Zhao-Yang LI Gang* SUN Zhi-Guo

(State Key Laboratory of Fine Chemicals, School of Chemical Engineering, Dalian University of Technology,
Dalian 116024, Liaoning Province, P. R. China)

Abstract: Sulfonic acid functionalized MIL-101(Cr) (S-MIL-101(Cr)) are obtained by sulfonation of MIL-101(Cr) $\{\text{Cr}_3\text{F}(\text{H}_2\text{O})_2\text{O}[(\text{O}_2\text{C})-\text{C}_6\text{H}_4-(\text{CO}_2)]_3 \cdot n\text{H}_2\text{O} (n \sim 25)\}$ using triflic anhydride and sulfuric acid. The amount of sulfonic groups in the framework can be controlled by changing the molar ratio of MIL-101(Cr), triflic anhydride, and sulfuric acid. The sulfonated samples were characterized by X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy, nitrogen physical adsorption/desorption, acid-base potentiometric titration, and thermogravimetric analysis (TGA). The results show that the sulfonated samples retain the general structure of MIL-101(Cr), but the specific areas and pore diameters decrease. The sulfonated samples formed with between 0.21 and 0.42 $\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ of sulfonic acid groups. The adsorptive denitrogenation of a model fuel by different S-MIL-101(Cr) samples was investigated in batch adsorption experiments. Sulfonation can strengthen the interactions between nitrogen-containing compounds (NCCs) and the adsorbent. The sample obtained using a molar ratio of $n(\text{MIL-101(Cr)}):n(\text{H}_2\text{SO}_4):n(\text{Tf}_2\text{O})=1:3:4.5$ had the largest adsorption capacity for quinoline and indole. Compared with the bare MIL-101(Cr), this sulfonated material showed enhancement of the maximum adsorption capacity by 12.2% and 6.3% for quinoline and indole, respectively. Regeneration of the used adsorbent was conducted by washing with ethanol, and the adsorptive capacity for NCCs from the model-fuel showed no obvious decrease after three cycles of use.

Received: June 12, 2013; Revised: September 2, 2013; Published on Web: September 2, 2013.

*Corresponding author. Email: liganghg@dlut.edu.cn; Tel: +86-411-84986113.

The project was supported by the National Key Basic Research Program of China (973) (2011CB201301).

国家重点基础研究发展计划项目(973) (2011CB201301)资助

© Editorial office of *Acta Physico-Chimica Sinica*

Key Words: Metal-organic framework; Sulfoacid functionalization; Adsorptive denitrogenation; Langmuir adsorption; Adsorption isothermal

1 引言

油品中的含氮化合物是大气污染的来源之一,会对人类的生存环境造成重大危害,而且这些含氮化合物在油品的催化加工过程中能强烈地吸附在催化剂表面,占据活性位,造成催化剂中毒失活。^{1,2}另外,油品中含氮化合物会腐蚀炼油过程中管道、泵等设备。含氮化合物的存在,还会使油品的安定性变差,储存时容易受到光、空气中的氧气以及金属等的催化作用而生成胶质,进而使油品颜色变深,生成沉淀等,影响油品品质。我国原油的特点之一就是含氮量偏高,因此对于氮化物的脱除显得尤为必要。³

传统工艺中,大多是在高温(573–653 K)和高压(2–10 MPa)条件下采用催化加氢处理的方式来脱除油品中的含氮化合物。^{4–6}加氢脱氮可以有效脱除油品中的脂肪胺、苯胺类含氮化合物,然而一些杂环含氮化合物因其加氢反应活性较低,采用加氢方法很难将其脱除。⁷因此,许多新的油品脱氮工艺,例如吸附脱氮(ADN)、氧化脱氮(ODN)以及酸萃取脱氮,得到人们的广泛关注。其中,采用多孔材料吸附脱氮,因其操作条件较为温和、环境友好,受到众多研究者的青睐。目前已经报道的吸附脱氮材料包括活性炭,^{8,9}金属氧化物或金属硫化物,^{10,11}分子筛类材料¹²等。然而,这些材料对氮化物的吸附量普遍较低,例如Laredo等¹³报道的Cu⁺Y沸石对氮化物的吸附量仅为3 mg·g⁻¹(以氮原子计),Almarri等⁸制备的活性炭对喹啉的吸附量为17.64 mg·g⁻¹。因此,寻找或设计一种具有较大氮化物吸附容量的吸附剂对于吸附脱氮工艺的开发至关重要。

金属-有机骨架(MOFs)是一类新型的多孔固体材料,它们是由无机金属离子或离子簇与有机配体通过配位键桥联而成。这类材料因其具有比表面积较大、孔隙率较高、孔道形状和大小可调以及孔壁上的配体可功能化等优点,¹⁴受到人们的广泛关注。利用这类材料在气相以及液相吸附分离领域的研究已经有不少报道,其中包括吸附脱硫(ADS)^{15–17}和吸附脱氮。^{18,19}Maes等¹⁸采用一种具有介孔结构的MOF材料MIL-100(Fe)对模拟燃料中的含氮化合物进行吸附脱除,结果表明MIL-100(Fe)具有良好的吸附脱氮性能,可以将初始含氮化合物浓度为0.15

mol·L⁻¹的模拟燃料(庚烷)中36%的喹啉吸附脱除,展示了MOF材料对液体燃料中含氮化合物较高的吸附容量。金属-有机骨架材料最显著的特点之一就是其孔道结构中的有机配体容易通过化学方法进行修饰,特别是可通过合成后改性的方法(PSM)向MOFs的孔道中引入功能性基团,以达到提高吸附容量的目的。这种方法在MOFs的研究领域已经被广泛报道。²⁰

在本文利用磺化反应,在硝基甲烷溶剂中,通过三氟甲磺酸酐(Tf₂O)和浓硫酸对MIL-101(Cr)(Cr₃F(H₂O)₂O[(O₂C)-C₆H₄-(CO₂)₃·nH₂O (n~25))进行磺酸功能化修饰,从而得到含有不同磺酸基团数量的MIL-101(Cr),并将这些材料用于模拟燃料吸附脱氮性能,探讨了其对含氮化物的吸附作用机理。

2 实验部分

2.1 MIL-101(Cr)的合成

MIL-101(Cr)的合成参照文献,²¹将九水硝酸铬(99%)、对苯二甲酸(99%)、去离子水、氢氟酸(40%的水溶液)按照摩尔比1:1:270:2.5混合,在室温下搅拌均匀,装入100 mL晶化釜,在493 K的温度下反应8 h,自然冷却至室温过滤,然后分别用乙醇和0.2 mol·L⁻¹的NH₄F溶液纯化,于333 K真空干燥12 h。

2.2 MIL-101(Cr)的磺酸功能化

MIL-101(Cr)的磺酸功能化参考文献,²²将真空干燥后的MIL-101(Cr)、Tf₂O(98%, Aladdin)和H₂SO₄(98%)分别按照表1给出的摩尔配比及反应条件进行反应。反应完成之后,将产物过滤,用去离子水和

表1 S-MIL-101(Cr)的制备过程
Table 1 Preparation procedure for S-MIL-101(Cr)

Material	$n(\text{MIL-101(Cr)})$: $n(\text{H}_2\text{SO}_4):n(\text{Tf}_2\text{O})^a$	Solvent	$T/^\circ\text{C}$	t/h
S1-MIL-101(Cr)	1:1:1.5	CH ₃ NO ₂ (100 mL·g ⁻¹)	30	1
S2-MIL-101(Cr)	1:3:4.5	CH ₃ NO ₂ (100 mL·g ⁻¹)	30	3
S3-MIL-101(Cr)	1:5:7.5	CH ₃ NO ₂ (100 mL·g ⁻¹)	30	5

MIL-101(Cr): (Cr₃F(H₂O)₂O[(O₂C)-C₆H₄-(CO₂)₃·nH₂O (n~25));
Tf₂O: triflic anhydride; S-MIL-101(Cr): sulfoacid functionalized MIL-101(Cr). ^a molar ratio of the reactants

丙酮进行充分洗涤,然后将得到的样品分散到343 K的乙醇中洗涤24 h,之后烘干即可。

2.3 材料表征

采用Rigaku D/Max 2400型衍射仪对材料进行X射线衍射(XRD)测试,使用Cu-K α ($\lambda=0.154184$ nm)射线源,管电压40 kV,管电流40 mA,扫描速率 0.02 ($^{\circ}$) $\cdot$ min $^{-1}$,扫描区间 $2\theta=2^{\circ}$ – 20° 。傅里叶变换红外(FTIR)光谱在Bruker EQUINOX55红外分光计上进行,样品测试之前采用KBr压片。氮气物理吸附实验通过北京精微高博公司生产的JW-BK122W型物理吸附仪进行,测试温度为液氮温度(-77 K),样品在测试之前423 K真空处理3 h。比表面积采用Brunner-Emmett-Teller (BET)法测得,孔径分布通过吸附等温线采用Barrett-Joyner-Halenda (BJH)法测得。采用酸-碱电位滴定测试磺化后样品的磺酸基团数量。²³准确称取0.5 g经过真空干燥的样品,将其分散在20 mL饱和NaCl溶液中,然后室温搅拌12 h左右,过滤后采用 0.01 mol $\cdot$ L $^{-1}$ 的NaOH溶液对滤液进行酸-碱电位滴定,用上海辰华CHI-604D电化学工作站测量滴定过程中溶液开路电位变化。热重分析(TGA)在METTLER TOLEDO公司的TGA/SD-TA851 $^{\circ}$ 型热重分析仪上进行,空气氛围,温度范围303–873 K,升温速率 10 K $\cdot$ min $^{-1}$ 。

2.4 间歇吸附实验

吸附实验采用间歇吸附。首先,将含氮化合物(碱性氮化物喹啉(99%),非碱性氮化物吡啶(98.5%))分别溶解在正辛烷(99%)中,配制成一系列不同氮含量(50 – 1000 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)的模拟燃料。在吸附实验之前采用423 K真空干燥吸附剂12 h,每次吸附实验按照一定的剂油质量比称取一定量的吸附剂加入模拟燃料中充分搅拌120 min,采用水浴加热维持吸附温度的恒定。最后采用离心方式分离吸附剂和燃料。采用KY-3000N型化学发光定氮仪(江苏科苑电子仪器有限公司)测定反应前后样品中的氮含量。

以吸附量 q 和脱除率 r 作为评价吸附剂对不同含氮化合物的吸附能力的指标,它们的计算方法分别如下:

$$q = \frac{m_f(C_0 - C_e)}{m_a} \times 10^{-3} \quad (1)$$

$$r = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100\% \quad (2)$$

上式中: q 为单位质量吸附剂上吸附的氮原子的质量,单位为 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$; C_0 为吸附前模拟燃料中氮原子

的初始浓度,单位为 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$; C_e 为吸附平衡后模拟燃料中氮原子的浓度,单位为 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$; m_a 为吸附剂的质量,单位为g; m_f 为模拟燃料的质量,单位为g; r 为脱除率。

3 结果与讨论

3.1 材料的表征

将所合成出的材料的XRD谱图与原文献的谱图²¹对比,可以确定所合成出的材料具有MIL-101(Cr)的结构。与未经磺化的MIL-101(Cr)的谱图对比,经过磺化反应后的MIL-101(Cr)仍保留了其基本结构(图1)。随着反应原料配比(表1)中 Ti_2O_3 以及浓硫酸用量的相对增加以及反应时间的延长,所得到的磺化后材料的结晶度逐渐降低,说明材料的结构遭到了不同程度的破坏。其中,S3-MIL-101(Cr)被破坏的程度最大,说明MIL-101(Cr)在此反应体系下骨架结构已经不能稳定存在。

通过红外谱图的研究,可以证实所得到的磺化材料中含有磺酸基团。图2给出了这些经过磺化的MIL-101(Cr)与未经磺化的MIL-101(Cr)的FTIR谱图,对比波数在 2000 到 800 cm^{-1} 区域内的谱图可以发现,在 1260 cm^{-1} 左右处有明显的新谱带峰出现,可以归属为磺酸基团中 $\text{O}=\text{S}=\text{O}$ 的对称伸缩振动;而在波数 1430 cm^{-1} 可以看到一个新的肩峰的存在,使得MIL-101(Cr)在此范围内的峰明显宽化了,这应该是磺酸基团中 $\text{O}=\text{S}=\text{O}$ 的不对称伸缩振动所形成的吸收峰。^{24,25}在波数为 1100 cm^{-1} 处的峰可以归属为苯环上的氢被磺酸基取代后的面内骨架振动吸收峰,波数 1030 cm^{-1} 处的吸收峰则归属为 $\text{S}-\text{O}$ 伸缩振动。²⁶这些峰的存在说明磺化后的MIL-101(Cr)

图1 不同磺化程度的MIL-101(Cr)样品的XRD谱图
Fig.1 XRD patterns of different sulfated MIL-101(Cr) samples

图2 不同磺化程度的MIL-101(Cr)样品的FTIR谱图

Fig.2 FTIR spectra of different sulfated MIL-101(Cr) samples

(a) MIL-101(Cr); (b) S1-MIL-101(Cr); (c) S2-MIL-101(Cr);
(d) S3-MIL-101(Cr); (e) regenerated S2-MIL-101(Cr)

的结构中的确有磺酸基团存在。

图3和表2分别给出了经过磺化的MIL-101(Cr)与未经磺化的MIL-101(Cr)的氮气物理吸附-脱附等温线和结构参数,可以发现经过磺化反应后MIL-101(Cr)的BET比表面积和孔容均有明显下降,BJH孔径也有所下降。这一方面由于磺酸基团进入孔道引起,另一方面由于MIL-101(Cr)在反应过程中骨架结构的破坏。从吸附等温线的形状来看,S2-MIL-101(Cr)和S1-MIL-101(Cr)仍然和未磺化的样品保持一致,而S3-MIL-101(Cr)则变化较大,这也说明S3-MIL-101(Cr)的基本结构被破坏的程度最大。另外,与未经磺化的MIL-101(Cr)的吸附等温线相比,S1-MIL-101(Cr)和S2-MIL-101(Cr)在比压为0.2左右处突跃的程度降低,表明磺化反应一定程度上降低了MIL-101(Cr)孔结构有序性。通过酸碱电位滴定,测得磺化之后的不同样品所含有的磺酸基团的数量(表2)。可以发现样品中所含有的磺酸基团的数

图3 不同磺化程度的MIL-101(Cr)样品的氮气吸附-脱附等温线

Fig.3 Nitrogen adsorption-desorption isotherms of different sulfated MIL-101(Cr) samples

表2 不同吸附剂的物理结构以及磺酸根的量

Table 2 Texture and chemical properties of different adsorbents

Adsorbent	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_{\text{pore}}/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	A_{BJH}/nm	$n_{\text{surf}}/(\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1})$
MIL-101(Cr)	2642	1.23	2.31	0
S1-MIL-101(Cr)	2333	1.15	2.20	0.21
S2-MIL-101(Cr)	2158	1.08	2.09	0.33
S3-MIL-101(Cr)	869	0.43	1.98	0.42

S_{BET} : BET specific surface area; V_{pore} : pore volume; A_{BJH} : aperture;
 n_{surf} : the amount of sulfonic acid group

量从S1-MIL-101(Cr)到S3-MIL-101(Cr)逐渐增加。虽然S3-MIL-101(Cr)的基本结构遭到很大程度破坏,但其所含有的磺酸基团的数量却是最多的。

图4给出了磺化后样品S2-MIL-101(Cr)的热重分析曲线,由图中可以看出在考察的温度范围内大致有两步失重:第一步发生在303–373 K之间,对应于物理水的失去;第二步发生在600–660 K之间,对应于样品骨架的分解。可以看出,材料具有较好的热稳定性,足以满足吸附脱氮应用的要求。

3.2 模拟燃料吸附脱氮

分别采用S1-MIL-101(Cr)、S2-MIL-101(Cr)、S3-MIL-101(Cr)为吸附剂,对以正辛烷为溶剂的模拟燃料中的喹啉和吡啶进行吸附,得到了如图5和图6所示的吸附等温线。对比不同磺化度样品对喹啉的吸附量,由图5可以发现,虽然S2-MIL-101(Cr)和S1-MIL-101(Cr)的BET比表面积和孔容有一定程度的下降,但磺化后的样品S2-MIL-101(Cr)和S1-MIL-101(Cr)对喹啉的吸附量有所提高。其中,S2-MIL-101(Cr)在整个浓度范围内对喹啉的吸附量是所有样品中最高的,S1-MIL-101(Cr)稍次之。对于S3-MIL-101(Cr),在平衡浓度较小的区域,其对喹啉的吸附量高于未经磺化的MIL-101(Cr);然而由于其

图4 S2-MIL-101(Cr)的热重分析曲线

Fig.4 TGA curve of S2-MIL-101(Cr)

图5 303 K下不同磺化程度的MIL-101(Cr)样品对模拟燃料中喹啉的吸附等温线

Fig.5 Adsorption isotherms for quinoline in model fuel over different sulfated MIL-101(Cr) samples at 303 K

图6 303 K下不同磺化程度的MIL-101(Cr)样品对模拟燃料中吲哚的吸附等温线

Fig.6 Adsorption isotherms for indole in model fuel over different sulfated MIL-101(Cr) samples at 303 K

比表面积和孔容积大大下降,在较高平衡浓度区域, S3-MIL-101(Cr)对喹啉的吸附量要低于未经磺化的样品。吸附等温线中,材料在低浓度区域的吸附能力反映了吸附剂与吸附质的相互作用强弱。⁸因此,对比低浓度区域的吸附等温线,可以得出磺酸功能化 MIL-101(Cr)能够增强其与喹啉之间的相互作用。

图6为不同磺化度样品和未经磺化样品对模拟燃料中吲哚的吸附等温线。从图中可以看出,磺化后的样品 S2-MIL-101(Cr)对吲哚的吸附量略有提高,但提高的程度和喹啉相比已变小,这是因为吲哚是中性氮化物而喹啉是碱性氮化物。由于酸碱作用,磺酸基更倾向于吸附碱性氮化物。S1-MIL-101(Cr)对吲哚的吸附量和未磺化样品相近,因此,可以认为磺酸基团的引入对于吲哚的吸附影响不大。尽管 S3-MIL-101(Cr)样品所含的磺酸基团数量最多,但由于其结构遭到严重破坏,比表面积和孔容变

表3 不同磺化程度的MIL-101(Cr)样品对模拟燃料中喹啉和吲哚最大吸附量(Q_0)以及Langmuir常数(b)和拟合的相关性系数(R^2)

Table 3 The maximum adsorption capacities (Q_0), Langmuir constant (b), and correlation coefficients (R^2) of quinoline and indole over different sulfated MIL-101(Cr) samples				
Nitrogen-containing compound	Adsorbent	Q_0 ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	b ($\text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$)	R^2
quinoline	MIL-101(Cr)	64.69	37.73	0.996
	S1-MIL-101(Cr)	66.52	38.38	0.995
	S2-MIL-101(Cr)	72.58	42.32	0.984
	S3-MIL-101(Cr)	46.51	37.93	0.989
indole	MIL-101(Cr)	49.44	21.07	0.958
	S1-MIL-101(Cr)	50.14	21.28	0.999
	S2-MIL-101(Cr)	52.56	22.38	0.999
	S3-MIL-101(Cr)	37.88	16.74	1.000

小,其对于吲哚的吸附量明显降低。

通过Langmuir方程对所得到的吸附等温线进行拟合,得到了不同磺化度样品和未磺化的样品分别对于喹啉和吲哚的最大吸附容量 Q_0 、Langmuir常数 b 以及拟合的相关性系数(R^2) (表3)。首先,从表3中的相关性系数可以判断所有样品对氮化物喹啉和吲哚的吸附均属于Langmuir型吸附。从表中不同样品的最大吸附量 Q_0 的对比可以发现,对于喹啉, S2-MIL-101(Cr)具有最大的 Q_0 值,相对于未经磺化的样品, Q_0 提高了12.2%。而相同的样品对于吲哚, Q_0 仅仅提高了6.3%。因此,可以认为对MIL-101(Cr)适度磺酸功能化能够增强其与氮化物的相互作用,提高其对氮化物的吸附容量,并且更有利于对碱性氮化物的吸附。

3.3 吸附剂的再生

吸附剂的再生性能对于其工业应用来说至关重要。简单的吸附剂再生工艺能够降低操作成本、减少环境污染。本节采用极性溶剂乙醇对吸附饱和之后的吸附剂进行了再生处理,具体操作方法为:将吸附饱和后的吸附剂分散于无水乙醇中($200 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$),然后在室温下搅拌30 min,离心分离后置于真空烘箱中423 K干燥12 h。

以S2-MIL-101(Cr)为例,考察其在含喹啉的模拟燃料($50 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$,以氮原子计)中重复使用及再生性能。吸附剂的重复使用结果如表4所示,第1次和第2次再生后的S2-MIL-101(Cr)对模拟燃料中的含氮化合物仍然可以完全脱除,展现出了良好的模拟燃料吸附脱氮性能。第3次再生的S2-MIL-101(Cr)对模拟燃料中氮化物的脱除率略有下降,这可能与

表4 S2-MIL-101(Cr)对喹啉的吸附脱氮及其再生性能评价^a

Table 4 Removal of quinoline by fresh and regenerated S2-MIL-101(Cr)^a

Adsorbent ^b	$c_i/(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$	$c_f/(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$	$r/\%$	$n_{\text{sat}}/(\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1})$
MIL-101(Cr)	50	4.4	91	—
S2-MIL-101(Cr)	50	0	100	0.33
S2-MIL-101(Cr)-R1	50	0	100	0.31
S2-MIL-101(Cr)-R2	50	0	100	0.28
S2-MIL-101(Cr)-R3	50	1.6	97	0.20

^aadsorption conditions: adsorbent amount, 20 g·L⁻¹; time, 1 h; temperature, 303 K. ^bR1, R2, and R3 denote regeneration for 1, 2, and 3 times, respectively. c_i : initial concentration; c_f : final concentration; r : removal rate

其表面磺酸基团的损耗有关. 再生后的吸附剂的XRD谱图和FTIR谱图分别如图1和图2所示. 从图1中可以看出, 经过三次再生处理的S2-MIL-101(Cr)仍然保留了MIL-101(Cr)的基本晶体结构, 但与S2-MIL-101(Cr)的XRD谱图相比, 再生之后样品的XRD谱图的衍射峰强度有一定程度的下降, 表明再生过程对S2-MIL-101(Cr)的晶体结构产生了一定程度的影响. 从图2中可以看出, 经过三次再生之后的样品中仍然含有磺酸基团的四个特征吸收峰, 只是吸收峰的强度明显降低, 表明磺酸基团在吸附和再生过程中有所损耗. 因此, 对此吸附剂的再生方法需要做进一步地探索.

4 结论

通过与三氟甲磺酸酐(Tf₂O)和浓硫酸的磺化反应, 对金属-有机骨架材料MIL-101(Cr)的配体进行磺酸功能化修饰. 磺酸功能化后的MIL-101(Cr)保持了基本结构, 但结晶度、比表面积和孔径均有降低. 通过改变反应物之间的摩尔配比, 可以得到含有不同磺酸基团数量的MIL-101(Cr). 适度磺酸功能化能够增强MIL-101(Cr)与含氮化合物的相互作用, 提高其对含氮化合物的吸附容量, 并且更有利于对碱性氮化物的吸附. 通过Langmuir吸附模型可以对磺化后的样品吸附含氮化合物的等温线进行拟合. 拟合结果表明: 按MIL-101(Cr)、H₂SO₄和Tf₂O摩尔配比为1:3:4.5反应得到的样品S2-MIL-101(Cr)对喹啉和吡啶具有最大的 Q_0 值, 相对于未经磺化的样品, Q_0 分别提高了12.2%和6.3%. 经过三次再生, 该吸附剂对含氮化合物的吸附量没有明显降低, 具有潜在的应用前景.

References

- (1) Furimsky, E.; Massoth, F. E. *Catal. Today* **1999**, 52 (4), 381. doi: 10.1016/S0920-5861(99)00096-6
- (2) Dong, D.; Jeong, S.; Massoth, F. E. *Catal. Today* **1997**, 37 (3), 267. doi: 10.1016/S0920-5861(97)00022-9
- (3) Xu, C. M.; Yang, Z. H. *Petroleum Refining Engineering*; Petroleum Industry Press: Beijing, 2009; pp 8–10 [徐春明, 杨朝合. 石油炼制工程. 北京: 石油工业出版社, 2009: 8–10]
- (4) Schlatter, J. C.; Oyama, S. T.; Metcalfe Iii, J. E.; Lambert, J. M., Jr. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1988**, 27 (9), 1648. doi: 10.1021/ie00081a014
- (5) Choi, J.; Brenner, J. R.; Colling, C. W.; Demczyk, B. G.; Dunning, J. L.; Thompson, L. T. *Catal. Today* **1992**, 15 (2), 201. doi: 10.1016/0920-5861(92)80176-N
- (6) Song, H.; Guo, Y. T.; Li, F.; Yu, H. K. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2010**, 26, 2461. [宋 华, 郭云涛, 李 锋, 于洪坤. 物理化学学报, **2010**, 26, 2461.] doi:10.3866/PKU.WHXB20100937
- (7) Laredo, G. C.; Leyva, S.; Alvarez, R.; Mares, M. T.; Castillo, J.; Cano, J. L. *Fuel* **2002**, 81 (10), 1341. doi: 10.1016/S0016-2361(02)00047-9
- (8) Almarri, M.; Ma, X.; Song, C. *Energy Fuels* **2009**, 23 (8), 3940. doi: 10.1021/ef900051r
- (9) Sun, B.; Li, G.; Wang, X. *J. Nat. Gas Chem.* **2010**, 19 (5), 471. doi: 10.1016/S1003-9953(09)60115-8
- (10) Kim, J. H.; Ma, X.; Zhou, A.; Song, C. *Catal. Today* **2006**, 111 (1–2), 74.
- (11) Wu, J.; Li, X.; Du, W.; Dong, C.; Li, L. *J. Mater. Chem.* **2007**, 17 (21), 2233. doi: 10.1039/b612501h
- (12) Zhang, H.; Li, G.; Jia, Y.; Liu, H. *J. Chem. Eng. Data* **2009**, 55 (1), 173.
- (13) Laredo, G. C.; Vega-Merino, P. M.; Trejo-Zárraga, F.; Castillo, J. *Fuel Process. Technol.* **2013**, 106, 21. doi: 10.1016/j.fuproc.2012.09.057
- (14) Volkringer, C.; Loiseau, T.; Férey, G.; Morais, C. M.; Taulelle, F.; Montouillout, V.; Massiot, D. *Microporous Mesoporous Mat.* **2007**, 105 (1–2), 111.
- (15) Cychosz, K. A.; Wong-Foy, A. G.; Matzger, A. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130 (22), 6938. doi: 10.1021/ja802121u
- (16) Blanco-Brieva, G.; Campos-Martin, J. M.; Al-Zahrani, S. M.; Fierro, J. *Fuel* **2011**, 90 (1), 190. doi: 10.1016/j.fuel.2010.08.008
- (17) Khan, N. A.; Jhung, S. H. *Fuel Process. Technol.* **2012**, 100, 49. doi: 10.1016/j.fuproc.2012.03.006
- (18) Maes, M.; Trekels, M.; Boulhout, M.; Schouteden, S.; Vermoortele, F.; Alaerts, L.; Heurtaux, D.; Seo, Y.; Hwang, Y. K.; Chang, J.; Beurroies, I.; Denoyel, R.; Temst, K.; Vantomme, A.; Horcajada, P.; Serre, C.; De Vos, D. E. *Angew. Chem. Int. Edit.* **2011**, 50 (18), 4210. doi: 10.1002/anie.v50.18
- (19) Ahmed, I.; Hasan, Z.; Khan, N. A.; Jhung, S. H. *Appl. Catal. B* **2013**, 129, 123. doi: 10.1016/j.apcatb.2012.09.020
- (20) Wang, Z.; Cohen, S. M. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 38 (5), 1315. doi: 10.1039/b802258p

- (21) Férey, G.; Mellot-Draznieks, C.; Serre, C.; Millange, F.; Dutour, J.; Surblé, S.; Margiolaki, I. *Science* **2005**, *309*, 2040. doi: 10.1126/science.1116275
- (22) Goesten, M. G.; Juan-Alcañiz, J.; Ramos-Fernandez, E. V.; Sai Sankar Gupta, K. B.; Stavitski, E.; van Bekkum, H.; Gascon, J.; Kapteijn, F. *J. Catal.* **2011**, *281* (1), 177. doi: 10.1016/j.jcat.2011.04.015
- (23) Akiyama, G.; Matsuda, R.; Sato, H.; Takata, M.; Kitagawa, S. *Adv. Mater.* **2011**, *23* (29), 3294. doi: 10.1002/adma.201101356
- (24) Atorngitjawat, P.; Klein, R. J.; Runt, J. *Macromolecules* **2006**, *39* (5), 1815. doi: 10.1021/ma051717f
- (25) Warren, D. S.; Mcquillan, A. J. *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112* (34), 10535. doi: 10.1021/jp801838n
- (26) Ostrowska-Gumkowska, B.; Ostrowska-Czubenko, J. *Euro. Poly. J.* **1994**, *30* (8), 869. doi: 10.1016/0014-3057(94)90017-5

勘 误

倪哲明, 夏明玉, 施 炜, 钱萍萍. 糠醛在 Pt(111) 表面的吸附和脱碳反应. 物理化学学报, **2013**, *29* (9), 1916, 论文的中文题目“糠醛在 Pt(111) 表面的吸附和脱碳反应”改为“糠醛在 Pt(111) 表面的吸附和脱羰反应”.

TOC 和文章图 5 中糠醛的化学结构 改为 .

Corrigendum

NI Zhe-Ming, XIA Ming-Yu, SHI Wei, QIAN Ping-Ping. Adsorption and Decarbonylation Reaction of Furfural on Pt(111) Surface. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2013**, *29* (9), 1916, the Chinese title “糠醛在 Pt(111) 表面的吸附和脱碳反应” should be “糠醛在 Pt(111) 表面的吸附和脱羰反应”, and the chemical structure of furfural

in TOC figure and Fig.5 should be .