

金属-有机骨架材料对环境中典型苯系物的 吸附研究进展

袁 艺^{1,2} 李泽晖¹ 王亚玲¹ 刘星辰¹ 吴晓雪¹ 蒋靖坤^{1,3*}

(1.清华大学环境学院,北京 100084;2.中国矿业大学(北京)化学与环境工程学院,北京 100083;
3.国家环境保护大气复合污染来源与控制重点实验室,北京 100084)

摘 要 近年来,挥发性有机化合物(VOCs)作为一种新兴污染物,引起人们的关注。其中苯系物是一类典型的 VOCs。许多苯系物对生物体具有毒性,对人类健康有直接危害。因此在生产生活中,需要对大气中的苯系物浓度进行控制。在各种控制方法中,吸附法作为一种简单易行的方法被广泛研究。金属-有机骨架材料(MOFs)由于其可控的骨架结构、较大的比表面积被广泛用于气体的吸附分离,也被认为是最具有苯系物吸附潜力的材料。主要介绍了 MOFs 吸附典型苯系物的能力,系统分析了影响 MOFs 吸附典型苯系物的因素,并深入探究如何通过制备 MOFs 复合材料来进一步提升其吸附性能。

关键词 挥发性有机化合物,苯系物,金属-有机骨架材料,吸附

Research progress on adsorption of typical benzene organic compound by MOFs in environment: a review

Yuan Yi^{1,2} Li Zehui¹ Wang Yaling¹ Liu Xingchen¹ Wu Xiaoxue¹ Jiang Jingkun^{1,3}

(1.School of Environment, Tsinghua University, Beijing 100084; 2.School of Chemical &
Environmental Engineering, China University of Mining and Technology, Beijing 100083;
3.State Environmental Protection Key Laboratory of Sources and Control of
Air Pollution Complex, Beijing 100084)

Abstract In recent years, volatile organic compounds (VOCs) have attracted attention as an emerging pollutant. Benzene series are a kind of typical VOCs. Many benzene series are toxic to organisms and directly harmful to human health. Therefore, it is necessary to control the concentration of benzene series in the atmosphere. Adsorption is widely studied as a simple and easy method among various methods. Metal-organic framework materials (MOFs) are widely used for gas adsorption and separation due to their controllable framework structure and large specific surface area, and also considered to be the most potential materials for benzene series adsorption. The ability of MOFs to adsorb typical benzenes, the factors affecting the adsorption of VOCs by MOFs, and how to further enhance the adsorption performance by preparing MOFs composites were studied.

Key words volatile organic compound, benzene series, metal-organic framework material, adsorption

挥发性有机化合物(VOCs)可以分为烷类、芳烃类、烯类、卤烃类、酯类、醛类、酮类和其他^[1]。在各种引起环境污染的因素中,VOCs 污染已经成为大气污染的重要来源。其中苯系物是危害人类健康的重要污染物,长期接触会损坏人的神经中枢和免疫系统^[2-3]。目前处理苯系物的方法有吸附法、冷凝

法、燃烧法、生物降解法等。其中吸附法具有工艺成熟、操作简单、能耗低、净化效率高等优点,适用于低浓度、高风量的苯系物净化^[4]。

吸附材料是吸附法的核心。常见的吸附材料有活性炭和沸石,但是其缺点在于吸附量低、脱附困难^[5-9]。金属有机骨架化合物(MOFs)是近 10 年发

基金项目:国家自然科学基金重点项目(91643201)

作者简介:袁艺(1997-),女,本科,主要研究方向为大气污染控制。

联系人:蒋靖坤(1980-),男,教授,主要从事大气环境研究。

展的一种新型多孔骨架材料。与活性炭、沸石这些传统的吸附剂相比,MOFs具有比表面积大、孔径可调、微孔结构有序、孔尺寸和骨架结构多样、孔表面官能团可修饰、具有不饱和的金属配位点等优势^[10]。凭借这些优良的特性,MOFs成为材料、化学、环境领域的研究热点,在储氢、催化反应、气体吸附与分离等应用领域有广阔的研究和应用前景^[11-12]。

笔者首先介绍了MOFs的制备及其对典型苯系物的吸附能力,之后系统分析了影响MOFs吸附典型苯系物的因素,最后深入探究通过制备新型MOFs复合材料来进一步提升其吸附性能。

1 MOFs吸附苯系物

具有高比表面积($>1000\text{m}^2/\text{g}$)、合适孔径的MOFs能够表现出强于沸石等传统吸附剂的吸附典型苯系物的能力。以下将从吸附苯、甲苯、二甲苯、乙苯(EB)和苯乙烯(ST)的MOFs材料的设计和制备进行介绍。

1.1 MOFs吸附苯

苯是基本的化工原料,具有强烈的芳香气味。Xian等^[13]将硝酸铬与1,4-苯二甲酸(H_2BDC)混合后加入氢氟酸,通过高温反应制得MIL-101。其BET比表面积为 $3360\text{m}^2/\text{g}$,总孔体积为 $1.75\text{cm}^3/\text{g}$ 。其在 0.8kPa 、 308K 的条件下对苯的吸附量为 $293.69\text{mg}/\text{g}$,高于Silicalite-1($78.11\text{mg}/\text{g}$)、H-ZSM-5($101.54\text{mg}/\text{g}$)和SBA-15($64.83\text{mg}/\text{g}$)的吸附量。

Yang等^[14]将MIL-101的原料从 H_2BDC 变为三苯胺。其BET比表面积提升为 $3980\text{m}^2/\text{g}$ 。孔径大小范围为 $8.5\sim 26\text{nm}$ 。其对苯的饱和吸附量为 $1291\text{mg}/\text{g}$ ($P/P_0=0.55\pm 0.05$),高于硅铝酸盐沸石中比表面积最大的HY分子筛和沥青基活性炭对苯的饱和吸附量($257.763\text{mg}/\text{g}$ 和 $968.254\text{mg}/\text{g}$)。

苯通常与环己烷、环己烯和邻、间、对二甲苯(OX、MX、PX)等六元环类似物共存。因为苯、环己烷和环己烯有相似沸点,所以通过蒸馏很难将其分离。但利用MOFs对苯的选择性吸附,可将苯从中间分离出来。Cheng等^[15]以2-丙酰基-喹啉-N-氧化物与胍为原料,在乙醇溶液中进行Schiff-碱缩合反应,制得3,6-双[2-(4-氧化喹啉)-基]-4,5-二氮杂-3,5-辛二烯。之后与六氟锑酸银在三氯甲烷/甲醇混合溶剂中反应,得到Ag(I)-MOF。其BET比

表面积为 $232\text{m}^2/\text{g}$ 。在室温下将其置于等摩尔苯、环己烷和环己烯组成的混合蒸汽中一周。之后用氯仿提取被吸附的气体,发现只存在苯。同样,将其置于等摩尔的苯、OX、MX和PX中,对提取物进行气相色谱分析,得到4种VOCs的比例为 $10:1:0.36:0.70$ 。说明Ag(I)-MOF对苯有选择性,能将苯吸附分离。

1.2 MOFs吸附甲苯

甲苯被用作油漆、油墨、粘合剂和胶水的溶剂。但甲苯由于其毒性,被指定为控制VOCs排放的关键目标。Vellingiri等^[16]以氯化锆和 H_2BDC 为原料,溶于N,N-二甲基甲酰胺(DMF)合成UIO-66^[17]。在其反应物中加入氯化氢制得UiO-66(NH_2)^[18];以硝酸铜和1,3,5-苯三酸溶于乙醇制得MOF-199^[19];以硝酸钴和2-甲基咪唑为原料溶于甲醇制得ZIF-67^[20]。这4种MOFs的BET比表面积分别为 $1414\text{m}^2/\text{g}$ 、 $1250\text{m}^2/\text{g}$ 、 $1237\text{m}^2/\text{g}$ 和 $1401\text{m}^2/\text{g}$,对甲苯的吸附量分别为 $166\text{mg}/\text{g}$ 、 $252\text{mg}/\text{g}$ 、 $224\text{mg}/\text{g}$ 和 $169\text{mg}/\text{g}$ 。材料的构效关系表明吸附甲苯时形成了氢键和P络合键。

1.3 MOFs吸附二甲苯

OX、MX和PX通常以混合物形式存在,其中PX可用于大规模生产 H_2BDC ,是聚酯工业的基础。然而它们的沸点相近,很难通过蒸馏将其分离。但利用MOFs可调控的孔道结构,可将其分离。Jin等^[21]以硝酸铜和4,4'-氧双(苯甲酸)为原料,358K下在DMF、2-甲基-1-丁醇和稀硝酸中反应得到JUC-77 $[\text{In}(\text{OH})(\text{OBA})]$ 。其BET比表面积为 $976\text{m}^2/\text{g}$ 。PX在其上的吸脱附曲线为I型,饱和吸附量为 $70\text{mL}/\text{g}$ (298K , $P/P_0=0.8$)。而OX和MX在其上的吸脱附曲线为III型,即OX和MX不能进入孔内。说明JUC-77能将PX与OX、MX分离。

Peralta等^[22]将硝酸锌和2-甲基咪唑通过溶剂热反应,得到ZIF-8。对比398K时OX、MX和PX在ZIF-8上的吸附等温线,得到MX和OX的吸附量比PX分别低4倍和13倍。OX吸附量为 $10.62\text{mg}/\text{g}$,可能仅吸附在ZIF-8外表面。为进一步阐明二甲苯异构体在ZIF-8上的竞争吸附,进行二元二甲苯混合物动态吸附实验,发现对PX/OX、PX/MX和MX/OX的分离因子分别为3.9、1.6和2.4,证明ZIF-8能够将二甲苯异构体分离。

Huang等^[23]通过钨催化的交叉偶联反应制备

H₂L 配体,然后将含有硝酸锌的甲醇水溶液与 H₂L 的 NaOH 溶液在 413K 下水热反应,得到 Zn-MOF。标准静态气相吸附实验表明,OX、MX 和 PX 在 1kPa 时的饱和吸附量分别为 0.2mg/g、0.75mg/g 和 2.8mg/g。可知在高压下 Zn-MOF 对 PX 的吸附优于 MX 与 OX,反映了 Zn-MOF 对 PX 的吸附选择性。

1.4 MOFs 吸附 EB 和 ST

ST 中乙烯基具有高反应性,是工业生产中重要的芳族单体。ST 通过 EB 脱氢获得,由于没有实现完全转化,反应获得的 ST 中仍含有 20%~40% 未反应的 EB。但是 ST 和 EB 沸点相似,蒸馏很难将其分离。目前的报道中,有两种结构相似的 MOF (MIL-47 和 MIL-53) 对其有分离的能力。Remy 等^[24]将硝酸铝/氯化矾与 H₂BDC 溶解在水中,水热反应制得 MIL-47/MIL-53。MIL-47 和 MIL-53 的直径范围分别为 0.25~2.0μm 和 2~10μm,孔容分别为 0.36cm³/g 和 0.495cm³/g。在 0.114~1.64kPa 和 308~363K 下进行二元动态吸附实验,得到的 MIL-47 和 MIL-53 均可将气相 ST 和 EB 分离,且 ST 会被优先吸附。

Maes 等^[25]进一步测定 ST 和 EB 在 MIL-47 和 MIL-53 上的竞争吸附曲线,发现 MIL-47 对 ST 的饱和吸附量为 200mg/g,对 EB 的吸附量不超过 50mg/g。相同条件下的单组分吸附实验表明,对 ST 的吸附量不变,对 EB 的吸附量提升为 160mg/g。这表明 ST 和 EB 同时存在时,MIL-47 优先吸附 ST,分离因子为 3.4~3.8,且对 ST 的吸附基本不受 EB 存在的影响。同样,MIL-53 对 ST/EB 的分离因子为 3.8~4.4,优先吸附 ST 且基本不受 EB 的影响。

2 影响吸附的因素

吸附剂的吸附性能通常受内部因素和外部因素的影响。外部因素主要为温度、相对湿度(RH)、压力和平衡常数(K);内部因素主要为吸附剂和吸附质的物理性质。以下将按不同的影响因素,结合吸附机理进行介绍。

2.1 RH

苯系物在 MOFs 上的吸附多为物理吸附,因此水蒸汽会占据 MOFs 的活性位点,与苯系物形成竞争吸附,从而减少 MOFs 对苯系物的吸附量。MIL-101 在不同 RH 下对苯进行动态吸附实验表明,当

RH 从 0 增加到 80% 时,MIL-101 对苯的吸附量降低约 60.8%,表明水蒸汽对 MOFs 的吸附性能有负影响^[13]。利用 Polanyi-Wigner 方程计算得水蒸汽和苯在 MIL-101 上的脱附活化能分别为 72.9 kJ/mol 和 38.16kJ/mol,表明水蒸汽与 MIL-101 能形成更强的吸附作用。

理想吸附溶液理论(IAST)被用来预测苯/水蒸汽的二元竞争相互作用。Zhao 等^[26]用三羧酸和硝酸铜合成 HKUST-1 晶体,在 RH 为 0、13% 和 34% 时, HKUST-1 对苯的饱和吸附量分别为 703.77mg/g、666.28mg/g 和 513.18mg/g。与 RH 为 0 时相比,RH 为 13% 和 34% 时的吸附量分别下降了 5.3% 和 72.9%。IAST 理论表明随着 RH 升高,水分子的竞争吸附能力增加。部分苯的吸附位被水分子占据,从而导致 HKUST-1 对苯的吸附量下降。

2.2 温度

由于苯系物在 MOFs 上的吸附主要为物理吸附,温度的升高会使 MOFs 对苯系物的吸附量下降。UiO-66、UiO-66(NH₂)、MOF-199、ZIF-67 和沸石对甲苯在 293K、298K、323K、348K 和 373K 下的吸附结果表明,随着吸附温度从 293K 升高至 373K,5 种吸附剂的吸附量分别降低了 81.3%、79.9%、86.0%、91.3% 和 79.8%。其亨利系数(K_h)值分别降低 85.7%、87.5%、84.2%、94.0% 和 33.3%,表明随着温度的升高,甲苯和 MOFs 间的相互作用减弱,吸附量下降^[16]。

尽管温度的升高会使 MOFs 对苯系物的吸附量下降,但是温度对不同种类 MOFs 的影响程度并不相同^[27]。如 MIL-47 对 ST/EB 的分离基于熵控制,因此温度对 MIL-47 分离气体的能力影响小。而 MIL-53 对 ST/EB 的分离基于焓控制,因此温度对 MIL-53 分离气体的能力影响大^[24]。

2.3 压力

在一定范围内,压力对吸附量有正影响^[28]。刘航希等^[29]用巨正则系综蒙特卡罗模拟(GCMC)方法研究甲苯在 4 种 Al-MOFs(CAU-3-BDC、CYCU-3、MOF-519 和 MIL-101)上的吸附。通过甲苯在 Al-MOFs 上的模拟吸附等温线,发现当压力小于 0.5kPa 时,Al-MOFs 对甲苯的吸附量随着压力的升高而增大;但当压力超过 1kPa 时,压力对吸附量的影响较小,吸附量趋于恒定值。

2.4 K 值

通常 K 值对 MOFs 吸附 VOCs 有正影响。Gu 等^[30]以硝酸锌和 H₂BDC 为原料,在 DMF 中通过水热法制得 MOF-5 和 MOF-单斜晶。由 MOF-5 的二元动态吸附实验计算得 EB/OX、EB/MX 和 EB/PX 在其上的分离因子分别为 1.96、2.34 和 4.14。553K 时 EB、OX、MX 和 PX 在 MOF-5 上的 K 值分别为 328、436、409 和 431,其中 EB 的 K 值最小且吸附量最小,OX 的 K 值最大且吸附量最大。

2.5 吸附质和吸附剂的物理性质

物理性质主要包括吸附质的分子尺寸、吸附剂的比表面积、孔容、孔径。以下将结合吸附机理,分类介绍其对 MOFs 吸附苯系物的影响。

2.5.1 吸附剂的比表面积和孔容

比表面积和孔容对 Al-MOFs 吸附甲苯有正影响。CAU-3-BDC、CYCU-3、MOF-519 和 MIL-101 的 BET 比表面积为 1550m²/g、2757m²/g、2400m²/g 和 4100m²/g,孔容为 0.64cm³/g、1.39cm³/g、0.94cm³/g 和 2.01cm³/g。用 GCMC 方法得到 298K、1.5kPa 下,4 种 Al-MOFs 对甲苯的吸附量大小顺序为 MIL-101(1375mg/g) > CYCU-3(866mg/g) > MOF-519(807mg/g) > CAU-3-BDC(504mg/g)。研究发现比表面积和孔容越大,吸附量越大^[29]。

2.5.2 吸附质的分子尺寸与吸附剂的孔径

MOFs 对苯系物的吸附是微孔填充机制,其吸附量与气体分子尺寸呈负线性关系。例如,EB 和二甲苯异构体(OX、MX 和 PX)同时存在时,MOF-单斜晶选择性吸附 PX^[30]。这是因为 MOF-单斜晶的最大孔径为 7nm,PX(5.85nm)相对其他气体分子的动力学直径最小,扩散最大。进一步研究表明,MIL-101 对苯、甲苯、乙苯、OX、MX 和 PX(分子尺寸分别为 0.305nm²、0.344nm²、0.368nm²、0.375nm²、0.379nm² 和 0.380nm²)的吸附量($P/P_0=0.55 \pm 0.05$ 时分别为 1.477mL/g、1.270mL/g、1.228mL/g、0.866mL/g、0.846mL/g 和 1.246mL/g)显示,分子尺寸越小,吸附量越大^[14]。

3 MOFs 复合材料对苯系物的吸附

尽管 MOFs 是一类具有优势的苯系物吸附材料,但它们在吸附量、抵抗湿度的影响等方面仍有提升空间。针对这些提升空间,可以对材料复合,进一步优化性能。

3.1 吸附量的提高

通过形成 π - π 键可以增强对苯系物的吸附性能和吸附量。陈建东等^[31]将六水合硝酸锌、聚二乙烯基苯(PDVB)和 2-甲基咪唑混合溶于甲醇,制得 ZIF-8/PDVB 复合材料。其对甲苯的吸附量高于 ZIF-8,说明 PDVB 的引入使 ZIF-8 吸附甲苯的能力提升。这是由于 PDVB 上的苯环骨架与甲苯的苯环形成 π - π 键,增强了对甲苯的吸附性能。

3.2 抵抗湿度的负影响

氧化石墨烯(GO)含有多种含氧官能团,能够与 MOFs 中的金属产生螯合作用。Chu 等^[32]在 ZIF-8 中加入不同含量的 GO 粉末,通过螯合作用形成 ZIF-8/GO 复合材料。当 RH 从 55% 升高至 80% 时,甲苯的吸附量仅从 116mg/g 降至 110mg/g,说明在 ZIF-8 中加入少量 GO 可以降低湿度对吸附过程的影响。

4 展望

MOFs 作为一种新型多孔骨架材料,相较于活性炭、沸石等传统吸附剂,对 VOCs 的吸附量更大且选择性更强,是一种优良的吸附材料。但是,MOFs 在抵抗湿度负影响等方面仍有很大的优化空间。目前主要是通过制备 MOFs 复合材料来提高性能。相信随着研究的深入和技术的不断成熟,MOFs 复合材料在吸附和分离领域将会拥有更广阔的应用前景。

参考文献

- [1] 郝吉明,马广大,王书肖.大气污染控制工程[M].北京:高等教育出版社,2010,414-416.
- [2] Bernstein J A, Alexis N, Bacchus H, et al. The health effects of nonindustrial indoor air pollution[J]. Journal of Allergy & Clinical Immunology, 2008, 121(3): 585-591.
- [3] Kim Y M, Harrad S, Harrison R M. Concentrations and sources of VOCs in urban domestic and public microenvironments[J]. Environmental Science & Technology, 2001, 35(6): 997-1004.
- [4] 黄思思.金属-有机骨架材料——MOF-5 和 MIL-101 的合成及其对 VOCs 的吸附/脱附性能[D].广州:华南理工大学,2010.
- [5] Blocki S W. Hydrophobic zeolite adsorbent: a proven advancement in solvent separation technology[J]. Environmental Progress & Sustainable Energy, 1993, 12(3): 226-230.
- [6] Zhao X S, Ma Q, Lu G Q. VOC removal: comparison of MCM-41 with hydrophobic zeolites and activated carbon[J]. Energy

- & Fuels, 1998, 12(6): 1051-1054.
- [7] 黄海凤, 顾勇义, 殷操, 等. 高分子树脂与介孔分子筛吸附-脱附 VOCs 性能对比[J]. 中国环境科学, 2012, 32(1): 62-68.
- [8] 李立清, 梁鑫, 石瑞, 等. 酸改性活性炭对甲苯、甲醇的吸附性能[J]. 化工学报, 2013, 64(3): 970-979.
- [9] 立本英机, 安部郁夫. 活性炭的应用技术[M]. 高尚愚, 译. 南京: 东南大学出版社, 2002, 3-4.
- [10] Han S S, Goddard III W A. High H_2 storage of hexagonal metal-organic frameworks from first-principles-based grand canonical monte carlo simulations[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2008, 112(35): 13431-13436.
- [11] Chen B, Eddaoudi M, Hyde S T, et, al. Interwoven metal-organic framework on a periodic minimal surface with extra-large pores[J]. Science, 2001, 291(5506): 1021-1023.
- [12] 穆翠枝, 徐峰, 雷威. 功能金属-有机骨架材料的应用[J]. 化学进展, 2007, 19(9): 1345-1356.
- [13] Xian S K, Yu Y, Xiao J, et, al. Competitive adsorption of water vapor with VOCs dichloroethane, ethyl acetate and benzene on MIL-101 (Cr) in humid atmosphere[J]. RSC Advances, 2015, 5(3): 1827-1834.
- [14] Yang K, Sun Q, Xue F, et, al. Adsorption of volatile organic compounds by metal-organic frameworks MIL-101: influence of molecular size and shape[J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, 195: 124-131.
- [15] Cheng J Y, Wang P, Ma J P, et, al. A nanoporous Ag(I)-MOF showing unique selective adsorption of benzene among its organic analogues[J]. Chemical Communications, 2014, 50(89): 13672-13675.
- [16] Vellingiri K, Kumar P, Deep A, et, al. Metal-organic frameworks for the adsorption of gaseous toluene under ambient temperature and pressure[J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 307: 1116-1126.
- [17] Cavka J H, J S, O U, et, al. A new zirconium inorganic building brick forming metal organic frameworks with exceptional stability[J]. Journal of the American Chemical Society, 2008, 130(42): 13850-13851.
- [18] Katz M J, Brown Z J, Colón Y J, et, al. A facile synthesis of UiO-66, UiO-67 and their derivatives[J]. Chemical Communications, 2013, 49(82): 9449-9451.
- [19] Millward A R, Yaghi O M. Metal-organic frameworks with exceptionally high capacity for storage of carbon dioxide at room temperature[J]. Journal of the American Chemical Society, 2005, 127(51): 17998-17999.
- [20] Li X Y, Gao X Y, Ai L H, et, al. Mechanistic insight into the interaction and adsorption of Cr(VI) with zeolitic imidazolate framework-67 microcrystals from aqueous solution[J]. Chemical Engineering Journal, 2015, 274: 238-246.
- [21] Jin Z, Zhao H Y, Zhao X J, et, al. A novel microporous MOF with the capability of selective adsorption of xylenes[J]. Chemical Communications, 2010, 46(45): 8612-8614.
- [22] Peralta D, Chaplais G, Paillaud J L, et, al. The separation of xylene isomers by ZIF-8: a demonstration of the extraordinary flexibility of the ZIF-8 framework[J]. Microporous & Mesoporous Materials, 2013, 173(3): 1-5.
- [23] Huang W, Jiang J, Wu D, et, al. A highly stable nanotubular MOF rotator for selective adsorption of benzene and separation of xylene isomers[J]. Inorganic Chemistry, 2015, 54(22): 10524-10526.
- [24] Remy T, Ma L, Maes M, et, al. Vapor-phase adsorption and separation of ethylbenzene and styrene on the metal-organic frameworks MIL-47 and MIL-53(Al)[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2012, 51(45): 14824-14833.
- [25] Maes M, Vermoortele F, Alaerts L, et, al. Separation of styrene and ethylbenzene on metal-organic frameworks: analogous structures with different adsorption mechanisms[J]. Journal of the American Chemical Society, 2010, 132(43): 15277.
- [26] Zhao Z X, Shan W, Yan Y, et, al. Competitive adsorption and selectivity of benzene and water vapor on the microporous metal organic frameworks (HKUST-1)[J]. Chemical Engineering Journal, 2015, 259(259): 79-89.
- [27] 吴颖. 金属-有机骨架材料的吸附分离机理及功能化的计算化学研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2017.
- [28] 祝显强, 刘应书, 杨雄, 等. 吸附及解吸压力对快速变压吸附床内速度及循环性能的影响[J]. 北京科技大学学报, 2016, 38(7): 993-1001.
- [29] 刘航希, 隋红, 李鑫钢, 等. 甲苯分子在铝基金属-有机骨架材料上的吸附特性[J]. 化工进展, 2016, 35(11): 3707-3713.
- [30] Gu Z Y, Jiang D Q, Wang H F, et, al. Adsorption and separation of xylene isomers and ethylbenzene on two Zn-terephthalate metal-organic frameworks[J]. Journal of physical chemistry C, 2010, 114(1): 311-316.
- [31] 陈建东, 许伟城, 吴军良, 等. 金属有机框架 ZIF-8/聚二乙烯基苯纳米复合材料的合成及其吸附 VOCs 的性能[J]. 环境科学学报, 2017, 37(5): 1877-1883.
- [32] Chu F C, Zheng Y, Wen B Y, et, al. Adsorption of toluene with water on zeolitic imidazolate framework-8/graphene oxide hybrid nanocomposites in a humid atmosphere[J]. RSC Advances, 2018, 8(5): 2426-2432.

收稿日期: 2018-07-30