

بررسی جذب ترکیب گوگردی دی بنزوتیوفن با استفاده از نانو جاذب $UVM-7@ZIF-8$ در فاز مایع در دمای محیط

راحله سعیدی راد^۱، منصور بزمی^{۲*}، علیمراد رشیدی^۳ و سعید تقوایی گنجعلی^۱

۱- دانشکده شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران شمال، ایران

۲- حوزه معاونت فناوری و روابط بین‌الملل، پژوهشگاه صنعت نفت، تهران، ایران

۳- مرکز تحقیقات نانو فناوری، پژوهشگاه صنعت نفت، تهران، ایران

تاریخ دریافت: ۹۶/۷/۲۱ تاریخ پذیرش: ۹۷/۳/۲۷

چکیده

در این تحقیق، نانو جاذب هیبریدی $UVM-7@ZIF-8$ به روش هیدروترمال سنتز شده و کارایی آن برای حذف ترکیب گوگردی دی بنزوتیوفن در فاز مایع در دمای محیط بررسی شده است. برای مطالعه بازده و ظرفیت حذف دی بنزوتیوفن توسط نانو جاذب، فاکتورهای مختلفی همچون مقدار جاذب، زمان و گزینش پذیری نسبت به ترکیب آروماتیک نفتالن بررسی شده است. بر طبق نتایج به دست آمده، نانو جاذب $UVM-7@ZIF-8$ بازده عالی، گزینش پذیری بالا و قابلیت بازیافت خوبی از خود برای حذف دی بنزوتیوفن تحت شرایط ملایم واکنش تا چهار مرحله نشان داده است. به علاوه، حذف دی بنزوتیوفن با حداکثر جذب 2.99 mgS/g برای $UVM-7@ZIF-8$ گزارش شده است. بر طبق نتایج به دست آمده از گزینش پذیری بالای جاذب و عدم وجود برهم کنش های $\pi-\pi$ نتیجه گیری شده است که حضور مکان های غیر اشباع حول مراکز فلزی باعث فرآیند گوگردزدایی جذبی است. برای بررسی بیشتر مکانیسم جذب از نمونه ها پس از قرار گرفتن در معرض DBT، آنالیزهای XRD و FT-IR گرفته شد.

کلمات کلیدی: نانو جاذب، گزینش پذیری، دی بنزوتیوفن، سولفور زدائی، چارچوب های فلزی - آلی

مقدمه

و یا مایع به SO_x تبدیل شوند [۲] و به عنوان پیش ماده باران های اسیدی وارد محیط زیست شوند؛ بنابراین، سولفورزدایی سوخت ها با توجه به مقررات سازمان های حفاظت از محیط زیست ضروری است.

در حال حاضر حذف گوگرد از سوخت های گاز یا مایع، یکی از مهم ترین وظایف صنعت پالایش نفت است [۱]. ترکیبات گوگردی از جمله مرکاپتان ها، تیوفن ها و سولفیدها می توانند در طی احتراق گاز

مساحت سطح بالا برای جذب ترکیبات گوگردی مناسب است.

در ادامه تحقیقات صورت گرفته به منظور تغییر در مورفولوژی و بهبود خواص ZIF-8 در جذب ترکیبات گوگردی با استفاده از ساختارهای مزوپورسیلیکاتی [۱۷]، در پژوهش حاضر از بهترین جاذب هیبریدی جدید سنتز شده UVM-7@ZIF-8، برای حذف دی بنزوتیوفن در فاز مایع که طبق روش هیدروترمال سنتز شده، استفاده شده است. برای مطالعه بازده و ظرفیت حذف دی بنزوتیوفن با استفاده از جاذب UVM-7@ZIF-8، فاکتورهای مختلفی همچون مقدار جاذب و زمان جذب بررسی شده‌اند. همچنین، گزینش پذیری خوب UVM-7@ZIF-8 نسبت به نفتالن (NA) بیانگر جذب در مراکز غیراشباع حول فلز Zn است. بر طبق نتایج به دست آمده، UVM-7@ZIF-8 بازده عالی و قابلیت بازیافت خوبی از خود برای حذف دی بنزوتیوفن تحت شرایط ملایم واکنش نشان داده است.

بخش تجربی

مواد اولیه و مشخصات دستگاهها

مواد اولیه مورد نیاز برای سنتز نانو جاذبها شامل، نیترات روی هگزا هیدرات ($Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$)، ۲- متیل ایمیدازول، N- بوتیل آمین، ستیل تری متیل آمونیوم برماید، تترا اتیل ارتوسیلیکات، تری اتانول آمین، ترکیب گوگردی دی بنزوتیوفن، همچنین نفتالن و نرمال اکتان، همگی از شرکت مرک آلمان خریداری شده‌اند.

روش‌های مختلف فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی به منظور حذف ناخالصی‌های گوگردی از ترکیبات نفتی مورد بررسی قرار گرفته‌اند که شامل گوگردزدایی هیدروژنی (HDS)^۱، گوگردزدایی زیستی (BDS)^۲، گوگردزدایی جذبی (ADS)^۳، گوگردزدایی استخراجی (EDS)^۴ و گوگردزدایی اکسایشی (ODS)^۵ هستند [۳-۵]. از میان این روش‌های مختلف، فرآیند انتخابی ADS عمدتاً به دلیل مصرف انرژی و هزینه‌های کم و راندمان بالا به‌عنوان یک رویکرد مناسب برای گوگردزدایی مورد توجه قرار گرفته است [۶-۱۰]. برخلاف سایر تکنیک‌های سنتی مانند HDS و ODS، فرآیند ADS محدود به دما و فشار بالا نیست، همچنین فرآیند ADS قادر به جذب ترکیبات گوگردی آروماتیک به‌صورت انتخابی و در شرایط ملایم است؛ بنابراین در سال‌های اخیر تلاش‌های بسیاری برای ایجاد ترکیبات مختلف متخلخل، مانند سیلیکا و آلومینا، کربن فعال، گرافن و چارچوب‌های فلزی-آلی (MOFs)^۶ صورت گرفته است [۱۱ و ۱۲] که از بین جاذب‌های کارآمد، MOFها به‌علت ظرفیت جذب بالای آنها که ناشی از پایداری حرارتی و شیمیایی مناسب، موضع‌های فعال فلزی در چارچوب‌های کریستالی، حفره‌ها و کانال‌های منظم، مساحت سطح بالا، امکان طراحی ساختارهایی با ویژگی‌های شیمیایی و فیزیکی مورد نظر در طیف گسترده و همچنین سنتز آسان، بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند [۱۳ و ۱۴]. در مقایسه با دیگر چارچوب‌های فلزی-آلی، چارچوب‌های فلزی-آلی شبه زئولیتی (ZIFs)^۷ پایداری شیمیایی و گرمایی بهتری را از خود نشان می‌دهند [۱۵] که آنها را به‌عنوان گزینه مناسبی برای کاربردهای متنوع نظیر ذخیره گاز، جداسازی، کاتالیست، سنسور شیمیایی و غیره معرفی می‌شوند [۱۶]. به‌طور خاص، چارچوب ZIF-8 یکی از انواع ZIFها است که علاوه بر پایداری حرارتی و شیمیایی مناسب، به‌علت وجود موضع‌های فعال فلز روی و عامل اتصال‌دهنده ۲- متیل ایمیدازول و همچنین

1. Hydrodesulfurization

2. Biodesulfurization

3. Adsorption Desulfurization

4. Extractive Desulfurization

5. Oxidative Desulfurization

6. Metal-organic Frameworks

7. Zeolitic Imidazolate Frameworks

محتویات آن توسط قیف بوختر صاف و سپس توسط آب و اتانول با استفاده از سانتریفیوژ شسته شد. رسوب به دست آمده در آن خلا در دمای 120°C طی ۲۴ hr خشک گردید.

سنتر UVM-7

۶۴/۱ g تترا اتیل ارتو سیلیکات TEOS به همراه ۱۶۰/۹ g تری اتانول آمین در بشر تحت همزن مغناطیسی تا دمای 140°C حرارت داده و پس از تک فازی شدن محلول دما تا 90°C پایین آورده شد سپس ۲۸ g ستیل تری متیل آمونیوم برامید به محلول در حال همزدن اضافه شد بعد از یکنواخت شدن نمونه ۵۰۰ cc آب به آرامی به آن اضافه شد (رسوب سفید رنگ تشکیل شد). سپس به مدت ۴ hr در دمای محیط عملیات پیر سازی صورت گرفته و نمونه توسط قیف بوختر صاف گردید و رسوب حاصل با آب و استون شسته شد سپس در آن در دمای 70°C خشک شد. به منظور حذف قالب مصرفی از ساختار نمونه در کوره با دمای 600°C به مدت ۶ hr کلسینه شد [۱۹].

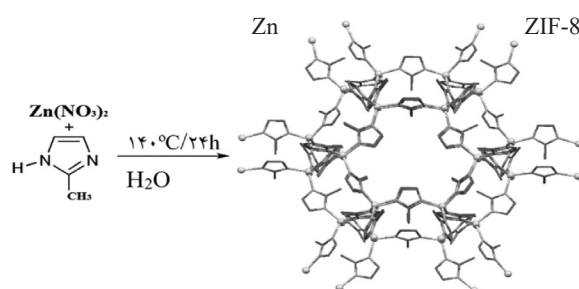
سنتر UVM-7@ZIF-8

برطبق روش سنتر شده در [۱۷]، ۴/۵۳ g نیترات روی $(\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O})$ به همراه ۲ g UVM-7 در ۴۵ cc آب دی یونیزه در بشر A حل شد. در بشر B مقدار ۵/۶۹ g ۲- متیل ایمیدازول در ۳۵ cc آب دی یونیزه در دمای 55°C تحت همزن مغناطیسی حل شد. سپس محلول بشر B به بشر A اضافه شد و تا رسیدن به pH ۱۰ قطره قطره به واکنش N- بوتیل آمین اضافه گردید. در نهایت کل مخلوط به اتوکلاو با حجم ۲۵۰ cc منتقل شده و به مدت ۲۴ hr در آن با دمای 120°C قرار داده شد. بعد از سرد شدن اتوکلاو در دمای محیط محتویات آن توسط قیف بوختر صاف و سپس توسط آب و اتانول با استفاده از سانتریفیوژ شسته شد. رسوب به دست آمده در آن خلا در دمای 100°C طی ۱۲ hr خشک گردید.

دستگاه‌هایی که در این تحقیق استفاده شد، شامل، دستگاه پتانسیومتر شرکت KEM مدل AT-500 به منظور تعیین مقدار سولفور در آزمون‌های انجام شده، دستگاه پراش پرتو ایکس (XRD) ساخت شرکت Bruker AXS-D8 در دو ناحیه ($5-80^{\circ}$) و ($10-50^{\circ}$)، آنالیز TGA برای بررسی پایداری گرمایی ساختار توسط دستگاه Du Pont 2000 تحت جریان گاز نیتروژن با سرعت $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ و آنالیز FT-IR برای تشخیص گروه‌های عاملی به وسیله دستگاه Perkin Elmer-Spectrum 65 در بازه 4000 تا 500 cm^{-1} گرفته شد.

روش سنتر ZIF-8

تهیه ZIF-8 با استفاده از روش ارائه شده توسط وانگ و همکارانش [۱۸] (روش هیدروترمال) انجام شد، شکل ۱ واکنش کلی سنتر ZIF-8 را نشان می‌دهد.



شکل ۱ شمای کلی واکنش سنتر ZIF-8

در این روش از حلال قطبی آب در اتوکلاو تحت فشار ایجاد شده در دمای 140°C استفاده شد. ۴/۵۳ g نیترات روی $(\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ در ۳۷/۵ cc آب دی یونیزه در بشر A حل شد. در بشر B مقدار ۵/۶۹۳ g ۲- متیل ایمیدازول در ۳۷/۵ cc آب دی یونیزه در دمای 55°C تحت همزن مغناطیسی حل گردید. سپس محلول بشر B به A اضافه شد و تا رسیدن به pH ۱۰ قطره قطره به واکنش N- بوتیل آمین اضافه شد. در نهایت کل مخلوط به اتوکلاو با حجم ۱۵۰ cc منتقل و به مدت ۲۴ hr در آن با دمای 140°C قرار داده شد. بعد از سرد شدن اتوکلاو در دمای محیط

آزمایش‌های جذب در سیستم ناپیوسته

به منظور بررسی خواص جذبی نمونه‌های سنتز شده در آزمایش‌های ناپیوسته، ۵۰ cc محلول با غلظت مشخص، در بالن ۱۰۰ cc ریخته شد. برای هم زدن مخلوط و نیز کنترل دما، بالن در حمام روغن روی هیتراستیرر قرار داده شد. دمای جذب در تمامی آزمایشات در دمای محیط (۲۵°C) تنظیم گردید. سپس، مقدار مشخصی از جاذب به محلول اضافه شده و در فواصل زمانی نمونه‌گیری از محلول صورت گرفت. در نهایت میزان گوگرد باقی‌مانده در نمونه‌ها با استفاده از دستگاه پتانسیومتر، اندازه‌گیری گردید. زمانی که غلظت گوگرد در محلول با گذر زمان تغییری نکرده و تقریباً ثابت شود، فرآیند به حالت تعادل رسیده و متوقف می‌شود. در سیستم ناپیوسته اثر پارامترهای مقدار جاذب استفاده شده و زمان جذب همچنین گزینش‌پذیری جاذب نسبت به نفتالن مورد بررسی قرار گرفتند که در ادامه شرایط آزمایش‌ها توضیح داده خواهد شد.

بررسی مقدار جاذب بر جذب دی بنزوتیوفن

برای بررسی تأثیر میزان جاذب در فرآیند جذب، به بالن ۱۰۰ cc حاوی ۵۰ cc محلول دی بنزوتیوفن با غلظت ۱۰۰۰ ppm در طی ۱۲۰ min، مقادیر ۰/۲، ۰/۵، ۱/۰ و ۲/۰ g از UVM-7، ZIF-8 و UVM-7@ZIF-8 اضافه شد، این آزمایش‌ها در دمای محیط و شرایط کاملاً مشابه انجام شد. با توجه به مقادیر ظرفیت جذب در جاذب‌های سنتز شده مقدار بهینه مشخص شد.

بررسی زمان در جذب دی بنزوتیوفن

برای بررسی تأثیر زمان در فرآیند جذب، ۱ g از جاذب‌های UVM-7، ZIF-8 و UVM-7@ZIF-8 به بالن‌های جدا منتقل شد سپس ۵۰ cc از محلول ۱۰۰۰ ppm دی بنزوتیوفن به بالن‌ها اضافه شد و در دمای محیط و شرایط کاملاً مشابه تحت همزن مغناطیسی همزده شدند، در فواصل زمانی نمونه‌گیری از محلول صورت گرفت و توسط دستگاه پتانسیومتر مقدار گوگرد موجود در محلول

اندازه‌گیری شد و با توجه به مقادیر به‌دست آمده مقادیر ظرفیت جذب گوگرد جاذب‌ها محاسبه شد.

بحث و نتایج

نانو جاذب UVM-7@ZIF-8 مطابق روش‌های ارائه شده در بخش تجربی سنتز شد. بررسی ویژگی‌های ساختاری و ریخت‌شناسی نانو جاذب UVM-7@ZIF-8 مطابق نتایج به‌دست آمده از تصاویر FE-SEM و آنالیزهای XRD و FT-IR به‌طور کامل در مرجع [۱۷] ذکر شده است. در مطالعه حاضر، عملکرد جاذب‌های سنتز شده به منظور بررسی جذب دی بنزوتیوفن توسط سیستم جذب ناپیوسته مورد آزمون قرار داده شدند که نتایج در ادامه آورده شده است. با توجه به نتایج آنالیز BET ارائه شده در [۱۷]، ایزوترم‌های جذب و واجذب N_2 در نمونه‌های UVM-7، ZIF-8 به ترتیب از نوع I و در نمونه UVM-7@ZIF-8، در P/P_0 بالا از نوع I و در P/P_0 پایین از نوع IV است. همچنین مساحت سطح BET آن‌ها به ترتیب ۸۹۶/۱۸، ۱۱۴۹/۹۲ و $۹۳۷/۲۳ \text{ m}^2/\text{g}$ و مجموع حجم حفرات به ترتیب ۱/۰۹، ۰/۶۵ و $۰/۶۳ \text{ cm}^3/\text{g}$ است. لازم به ذکر است که نانو هیبرید UVM-7@ZIF-8 دارای مساحت سطح مابین ZIF-8 و UVM-7 هستند. توجه به این نکته که این مقادیر در محدوده مواد اولیه به‌کار گرفته شده در سنتز نانو هیبریدهای بر پایه مزوپور سیلیکاتی بیانگر احتمال پرشدگی جزئی مزوپور و رشد کریستال‌های ZIF-8 روی سطح UVM-7 است. اندازه حفره نانو هیبرید سنتز شده به دلیل پرشدگی جزئی مزوپورها توسط ذرات ZIF-8 تا حدی کاهش می‌یابد، با این وجود نانو هیبرید سنتز شده دارای پیک‌های اندازه حفره هر دو ترکیب ZIF-8 و UVM-7 می‌باشد

تأثیر مقدار جرم جاذب بر کارایی حذف دی بنزوتیوفن (DBT)

مقدار جاذب فاکتور مهمی در فرآیند جذب سطحی است، چرا که تعیین‌کننده میزان جذب و نیز اقتصاد فرآیند است.

برای یافتن مقدار بهینه جاذب در فرآیند حذف دی بنزوتیوفن، آزمایش‌های جذب با مقادیر مختلف جاذب انجام شد. برای این منظور مقادیر ۰/۲ تا ۲ g از UVM-7، ZIF-8 و UVM-7@ZIF-8 استفاده شده است. همان‌طور که در جدول ۱ نشان داده شده است، افزایش میزان جاذب‌ها تا ۱ g منجر به حذف DBT از نرمال اکتان با راندمان ۶۱/۸٪، ۷۹/۷٪ و ۹۸/۴٪ به ترتیب برای UVM-7، ZIF-8 و UVM-7@ZIF-8 در ۵۰ cc دی بنزوتیوفن با غلظت اولیه ۱۰۰۰ ppm در طی ۱۲۰ min شده است. تحت شرایط واکنش مشابه، افزایش مقدار جاذب‌ها تا ۲ g، حذف گوگرد به‌طور قابل توجهی افزایش نمی‌یابد. از این رو، مقدار ۱ g به‌عنوان مناسب‌ترین مقدار جاذب‌های آماده شده در تمام آزمایش‌های حذف انتخاب شده است.

برای یافتن مقدار بهینه جاذب در فرآیند حذف دی بنزوتیوفن، آزمایش‌های جذب با مقادیر مختلف جاذب انجام شد. برای این منظور مقادیر ۰/۲ تا ۲ g از UVM-7، ZIF-8 و UVM-7@ZIF-8 استفاده شده است. همان‌طور که در جدول ۱ نشان داده شده است، افزایش میزان جاذب‌ها تا ۱ g منجر به حذف DBT از نرمال اکتان با راندمان ۶۱/۸٪، ۷۹/۷٪ و ۹۸/۴٪ به ترتیب برای UVM-7، ZIF-8 و UVM-7@ZIF-8 در ۵۰ cc دی بنزوتیوفن با غلظت اولیه ۱۰۰۰ ppm در طی ۱۲۰ min شده است. تحت شرایط واکنش مشابه، افزایش مقدار جاذب‌ها تا ۲ g، حذف گوگرد به‌طور قابل توجهی افزایش نمی‌یابد. از این رو، مقدار ۱ g به‌عنوان مناسب‌ترین مقدار جاذب‌های آماده شده در تمام آزمایش‌های حذف انتخاب شده است.

برای یافتن مقدار بهینه جاذب در فرآیند حذف دی بنزوتیوفن، آزمایش‌های جذب با مقادیر مختلف جاذب انجام شد. برای این منظور مقادیر ۰/۲ تا ۲ g از UVM-7، ZIF-8 و UVM-7@ZIF-8 استفاده شده است. همان‌طور که در جدول ۱ نشان داده شده است، افزایش میزان جاذب‌ها تا ۱ g منجر به حذف DBT از نرمال اکتان با راندمان ۶۱/۸٪، ۷۹/۷٪ و ۹۸/۴٪ به ترتیب برای UVM-7، ZIF-8 و UVM-7@ZIF-8 در ۵۰ cc دی بنزوتیوفن با غلظت اولیه ۱۰۰۰ ppm در طی ۱۲۰ min شده است. تحت شرایط واکنش مشابه، افزایش مقدار جاذب‌ها تا ۲ g، حذف گوگرد به‌طور قابل توجهی افزایش نمی‌یابد. از این رو، مقدار ۱ g به‌عنوان مناسب‌ترین مقدار جاذب‌های آماده شده در تمام آزمایش‌های حذف انتخاب شده است.

جدول ۱ تاثیر مقدار جرم جاذب بر کارایی حذف دی بنزوتیوفن (DBT)

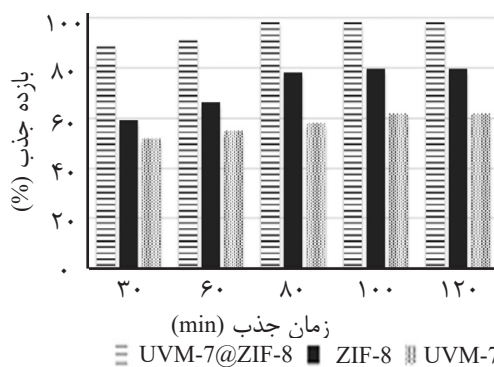
ظرفیت جذب گوگرد (%)			مقدار جاذب (gr)
UVM-7@ZIF-8	UVM-7	ZIF-8	
۷۶/۴۵	۲۴/۸۰	۳۹/۴۸	۰/۲
۹۱/۲۷	۴۷/۶۱	۶۹/۱۲	۰/۵
۹۸/۴۱	۶۱/۸۲	۷۹/۷۳	۱/۰
۹۸/۵۴	۶۲/۴۸	۷۹/۹۷	۲/۰

$$q_t = (C_0 V_0 - C_t V_t) / m \quad (1)$$

که در آن، q_t ظرفیت جذب جاذب در هر لحظه C_0 ، (mg/g) غلظت اولیه گوگرد در محلول V_0 ، (mL) حجم اولیه محلول C_t ، (mg/L) غلظت گوگرد در محلول در هر لحظه V_t ، (mL) حجم محلول در هر لحظه m و (g) جرم جاذب هستند. ظرفیت جذب گوگرد UVM-7، ZIF-8 و UVM-7@ZIF-8 به ترتیب ۹۰/۸، ۱۱۵/۸ و ۲۹۹/۲ mgS/g به دست آمد.

تاثیر زمان بر عملکرد جذب DBT

برای مقایسه بازده جذب DBT روی جاذب‌های

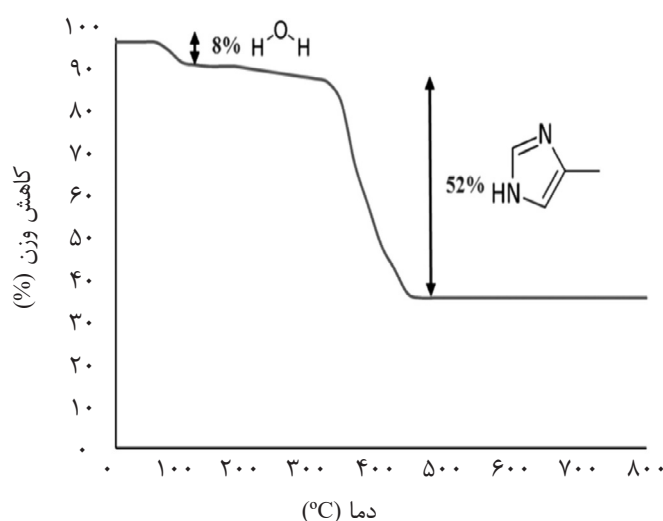


شکل ۲ بازده جذب DBT روی جاذب‌های UVM-7، ZIF-8 و UVM-7@ZIF-8

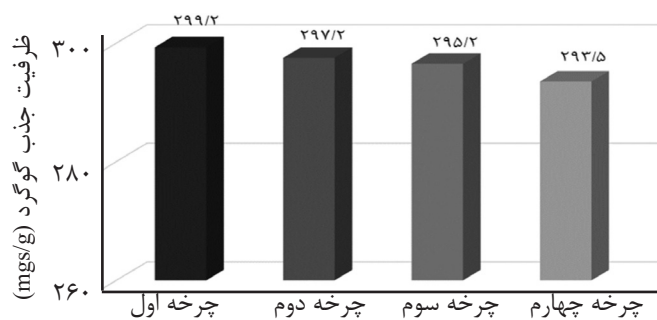
ارزیابی عملکرد بازیافت جاذب UVM-7@ZIF-8

با توجه به حفاظت از محیط زیست و هزینه‌های عملیاتی، بازدهی هیبریدها برای جذب ترکیب گوگردی مجدد، مورد بررسی قرار گرفت. همانطور که انتظار می‌رفت، هیبریدها چندین بار قبل از اینکه به‌طور کامل غیرفعال شوند، قابل بازیافت هستند. آنالیز تجزیه گرما وزنی، به منظور مطالعه پایداری حرارتی جاذب استفاده شده است، منحنی بر طبق محدوده‌های کاهش وزن، به نواحی مختلفی تقسیم شده است. برای بهینه‌سازی دمای بازیافت، تجزیه گرما- وزنی (TGA) بر روی جاذب UVM-7@ZIF-8 انجام شد. همان‌طور که در شکل ۳ نشان داده شده است، کاهش وزن حدود ۸٪ در مرحله اول به‌طور عمده مربوط به از دست دادن رطوبت یا حلال موجود در ساختار متخلخل جاذب است (حدود ۱۰۰°C) و همچنین کاهش وزن حدود

۵۲٪ در مرحله دوم (حدود ۳۵۰°C) به حذف محتوای آلی، یعنی عامل اتصال‌دهنده ۲- متیل ایمیدازول در ساختار ZIF-8 مربوط است. همان‌طور که در شکل ۳ نشان داده شده است، هیبرید دارای پایداری حرارتی خوب زیر دمای ۳۵۰°C است. در این کار بازیافت هیبرید تحت جریان N_2 در دمای ۱۵۰°C به مدت ۳ hr و سپس در آن خلا در دمای ۱۰۰°C به مدت ۳ hr صورت گرفت که در این دما کاهش وزن چشم‌گیری مشاهده نشده و جاذب پایدار مانده است. برای بررسی عملکرد بازیافت جاذب، چرخه واکنش جذب طی چهار مرحله تکرار شد که نتایج در شکل ۴ آورده شده است و ظرفیت گوگرد پس از چهار دوره واکنش حدوداً ۲۹۳/۵ mgS/g به دست آمد که نشان‌دهنده پایداری و قابل بازیافت بودن جاذب سنتز شده است.



شکل ۳ منحنی TGA مربوط به UVM-7@ZIF-8 [۱۷]



شکل ۴ عملکرد بازیافت جاذب UVM-7@ZIF-8

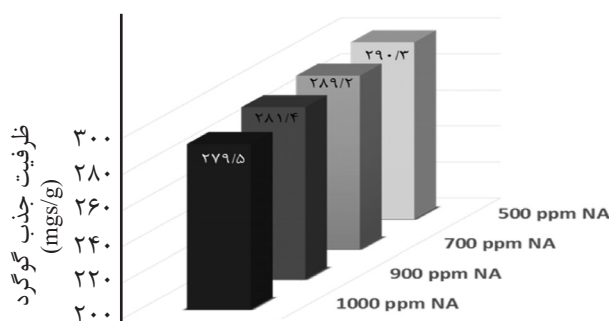
آزمون‌های گزینش پذیری

برای ارزیابی گزینش پذیری جاذب نسبت به DBT، غلظت‌های مختلف ترکیب آروماتیک نفتالن در محدوده ۵۰۰ تا ۱۰۰۰ ppm به حلال نرمال اکتان تحت شرایط بهینه جذب اضافه شده است. نتایج نشان‌دهنده کاهش جزئی (حدود ۲/۵٪) در ظرفیت جذب گوگرد جاذب با افزودن NA بوده است (شکل ۵). این نتایج بیانگر این موضوع است که برهم‌کنش‌های $\pi-\pi$ بین عامل‌های اتصال‌دهنده آلی جاذب و حلقه آروماتیک DBT مسئول فرآیند جذب نیستند و بخش عمده جذب توسط موضع‌های غیراشباع حول مرکز فلز Zn صورت می‌گیرد.

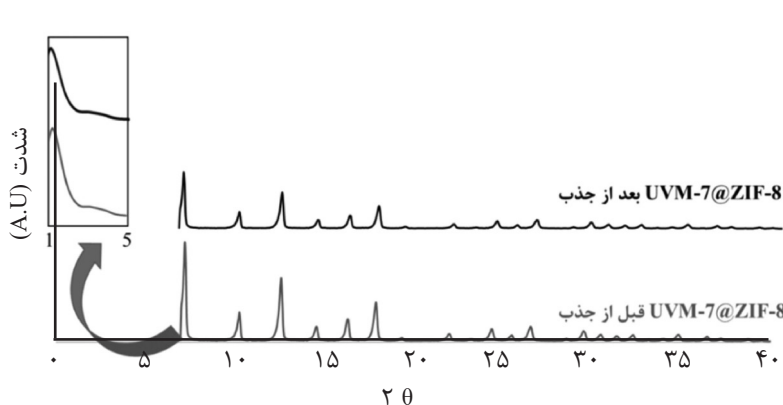
مکانیسم جذب

DBT جذب شده را نمی‌توان تنها با شستشو توسط

نرمال اکتان، از جاذب حذف کرد، روند بازسازی نیاز به بازیافت با درجه حرارت بالا و عبور گاز نیتروژن از روی جاذب دارد. این مشاهده با نتایج برهم‌کنش‌های قوی بین جاذب و DBT سازگار است. برای بررسی بیشتر مکانیسم جذب از نمونه‌ها پس از قرار گرفتن در معرض DBT، آنالیزهای XRD و FT-IR گرفته شد. شکل ۶، الگوی‌های XRD نمونه‌ها قبل و بعد از قرار گرفتن در معرض DBT را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشخص است، الگوهای XRD نمونه‌ها، پس از استفاده از آن‌ها تقریباً تغییری نکردند که نشان‌دهنده ساختار محافظت شده جاذب با توجه به جذب فیزیکی DBT است و کاهش نسبی مشاهده شده در شدت پیک‌ها در نمونه‌ها پس از جذب، وقوع برهم‌کنش‌های شیمیایی با سهم کمتر در مکانیسم جذب DBT را نشان می‌دهد.



شکل ۵ ظرفیت جذب DBT در حضور غلظت‌های مختلف ترکیب آروماتیک نفتالن

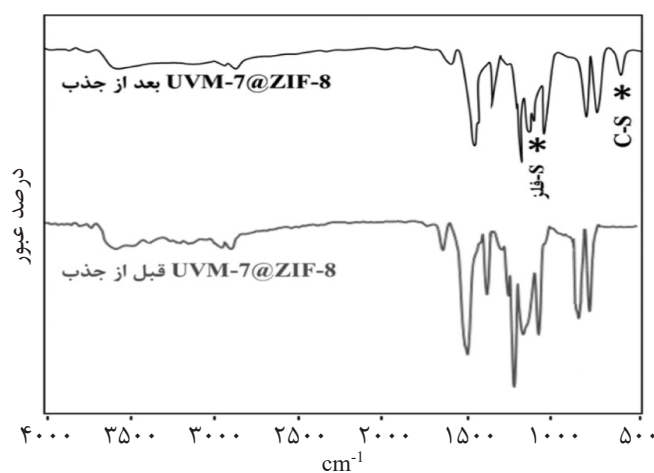


شکل ۶ الگوهای XRD مربوط به نمونه UVM-7@ZIF-8 قبل و بعد از جذب DBT

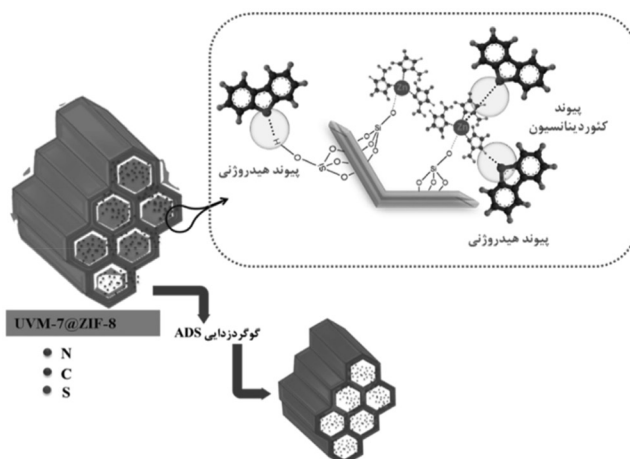
به دام افتادن ترکیب گوگردی در ساختار دوحفره‌ای جاذب هیبریدی UVM-7@ZIF-8 [۱۷] مکانیسم پیشنهادی براساس دو نوع برهم‌کنش کئوردینانسی و هیدروژنی برای حذف DBT با استفاده از UVM-7@ZIF-8 در شکل ۸ نشان داده شده است. برهم‌کنش کئوردینانسی نشان داده شده در شکل ۸ مابین اتم گوگرد در ترکیب دی بنزوتیوفن و موضع‌های فلزی Zn در جاذب رخ می‌دهد. این درحالی است که برهم‌کنش‌های هیدروژنی شامل تعامل‌های اتم گوگرد در ترکیب دی بنزوتیوفن و هیدروژن‌های گروه هیدروکسیل در ساختار سیلیکاتی و هیدروژن‌های ایمیدازول در ساختار ZIF-8 است.

به منظور بررسی بیشتر نتایج FT-IR قبل و بعد از جذب DBT در شکل ۷ آورده شده است. پیک‌های جدید ارتعاشی کششی M-S که در ناحیه حدود 1110 cm^{-1} پس از جذب ظاهر شدند [۲۱]، نشان دهنده برهم‌کنش‌های فلزات غیر اشباع با مولکول‌های DBT از طریق جفت الکترون تنها برروی اتم گوگرد است [۲۲]. همچنین پیک ارتعاشی C-S در طول موج‌های حدود 700 cm^{-1} حضور مولکول‌های DBT را پس از جذب نشان می‌دهد.

براساس نتایج به‌دست آمده از بازیافت جاذب و عدم حضور برهم‌کنش‌های شیمیایی $\pi-\pi$ با توجه به گزینش‌پذیری جاذب نسبت به نفتالن و بررسی طیف‌های FT-IR بعد از جذب و همچنین احتمال



شکل ۷ طیف‌های FT-IR مربوط به UVM-7@ZIF-8 قبل و بعد از جذب DBT



شکل ۸ نمای شماتیک از مکانیسم پیشنهادی برای حذف DBT با استفاده از UVM-7@ZIF-8

در مکانیسم جذب توسط UVM-7@ZIF-8 ذکر شده است. باز یافت ۹۶/۵٪ در جذب دی بنزوتیوفن برای UVM-7@ZIF-8 نشان‌دهنده پایداری ساختاری و قابلیت باز یافت این ترکیب است. طبق این نتایج، نانو هیبرید سنتز شده، جاذب خوبی برای حذف دی بنزوتیوفن قلمداد می‌شود.

علائم و نشانه‌ها

C_0 : غلظت اولیه گوگرد در محلول (mg/L)

C_t : غلظت گوگرد در محلول در هر لحظه (mg/L)

DBT: دی بنزوتیوفن

M : جرم جاذب (g)

NA: نفتالن

q_t : ظرفیت جذب جاذب در هر لحظه (mg/g)

V_0 : حجم اولیه محلول (mL)

V_t : حجم محلول در هر لحظه (mL)

نتیجه‌گیری

هیبرید UVM-7@ZIF-8 سنتز شده به روش هیدروترمال برای جذب ترکیب گوگردی دی بنزوتیوفن در سیستم جذب ناپیوسته مورد استفاده قرار گرفت. براساس نتایج به دست آمده، UVM-7@ZIF-8 دارای بالاترین ظرفیت برای دی بنزوتیوفن (۲۹۹/۲ mg S/g) در مقایسه با نمونه‌های ZIF-8 (۱۱۵/۸ mg S/g) و UVM-7 (۹۰/۸ mg S/g) است. براین اساس ترکیبی از ZIF-8 با ساختار مزوپور مبتنی بر سیلیکات UVM-7 باعث افزایش ظرفیت جذب گوگرد می‌شود، زیرا علاوه بر حضور موضع‌های فعال Zn، به علت ساختار مزوپور سیلیکاتی UVM-7 اندازه حفره‌های ایجاد شده تغییر می‌کند و به طور مشخص به دلیل ساختار دو حفره‌ای UVM-7، تعامل ترکیب گوگردی و هیبرید بهبود یافته است. در جذب دی بنزوتیوفن، تعامل قوی بین فلز و گوگرد و پیوند هیدروژنی مشاهده می‌شود که عامل اصلی

مراجع

- [1]. Zhang L., Lin X., Wang J., Jiang F., Wei L., Chen G. and Xiaodi H., "Effects of lead and mercury on sulfate-reducing bacterial activity in a biological process for flue gas desulfurization wastewater treatment," Sci. Rep., Vol. 6, p. 30455, 2016.
- [2]. Wang M., Liu W., Hou M., Li Q., Han Y., Liu G., Haifeng L., Xiao L., Xuebin Ch. and Minghui Zh., "Removal of polychlorinated naphthalenes by desulfurization and emissions of polychlorinated naphthalenes from sintering plant," Sci. Rep., Vol. 6, p. 2644, 2016.
- [3]. Tang W., Gu J., Huang H., Liu D. and Zhong C., "Metal-organic frameworks for highly efficient adsorption of dibenzothiophene from liquid fuels," AIChE J., Vol. 62, No. 12, pp. 4491-4496, 2016.
- [4]. Ania CO. and Bandosz T. J., "Importance of structural and chemical heterogeneity of activated carbon surfaces for adsorption of dibenzothiophene," Langmuir, Vol. 21, No. 17, pp. 7752-7759, 2005.
- [5]. Zhu W., Wu P., Chao Y., Li H., Zou F., Xun S., Fengxia Zh. and Zhen Zh., "A novel reaction-controlled foam-type polyoxometalate catalyst for deep oxidative desulfurization of fuels," Ind. Eng. Chem. Res., Vol. 52, No. 49, pp. 17399-17406, 2013.
- [6]. Rivoira L., Juárez J., Falcón H., Costa MG., Anunziata O. and Beltramone A., "Vanadium and titanium oxide supported on mesoporous CMK-3 as new catalysts for oxidative desulfurization," Catal. Today, Vol. 282, pp. 123-132, 2017.
- [7]. Kim J., McNamara N. D. and Hicks JC., "Catalytic activity and stability of carbon supported V oxides and car-

- bides synthesized via pyrolysis of MIL-47 (V)*, Appl. Catal., A, Vol. 517, pp. 141-150, 2016.
- [8]. Ullah R., Bai P., Wu P., Liu B., Subhan F. and Yan Z., "Cation-anion double hydrolysis derived mesoporous mixed oxides for reactive adsorption desulfurization," Microporous Mesoporous Mater., Vol. 238, pp. 36-45, 2017.
- [9]. Tang M., Zhou L., Du M., Lyu Z., Wen X-D., Li X. and Hui G., "A novel reactive adsorption desulfurization Ni/MnO adsorbent and its hydrodesulfurization ability compared with Ni/ZnO," Catal. Commun., Vol. 61, pp. 37-40, 2015.
- [10]. Van de Voorde B., Munn A. S., Guillou N., Millange F., De Vos D. E. and Walton R. I., "Adsorption of N/S heterocycles in the flexible metal-organic framework MIL-53 (Fe III) studied by in situ energy dispersive X-ray diffraction," Phys. Chem. Chem. Phys., Vol. 15, No. 22, pp. 8606-8615, 2013.
- [11]. Tuxen A., Kibsgaard J., Gøbel H., Lægsgaard E., Topsøe H., Lauritsen J. V. and Flemming B., "Size threshold in the dibenzothiophene adsorption on MoS₂ nanoclusters," ACS Nano, Vol. 4, No. 8, pp. 4677-4682, 2010.
- [12]. Granadeiro C. M., Nogueira L. S., Julião D., Mirante F., Ananias D., Balula S. S. and Luís C. S., "Influence of a porous MOF support on the catalytic performance of Eu-polyoxometalate based materials: desulfurization of a model diesel," Catal. Sci. Technol., Vol. 6, No. 5, pp. 1515-1522, 2016.
- [13]. Li J. R., Sculley J. and Zhou H. C., "Metal-organic frameworks for separations," Chem. Rev., Vol. 112, No. 2, pp. 869-932, 2011.
- [14]. Cychosz K. A., Wong-Foy A. G. and Matzger A. J., "Liquid phase adsorption by microporous coordination polymers: removal of organosulfur compounds," J. Amer. Chem. Soc., Vol. 130, No. 22, pp. 6938-6939, 2008.
- [15]. Pan Y., Liu Y., Zeng G., Zhao L. and Lai Z., "Rapid synthesis of zeolitic imidazolate framework-8 (ZIF-8) nanocrystals in an aqueous system," Chem. Commun., Vol. 47, No. 7, pp. 2071-2073, 2011.
- [16]. Bao Q., Lou Y., Xing T. and Chen J., "Rapid synthesis of zeolitic imidazolate framework-8 (ZIF-8) in aqueous solution via microwave irradiation," Inorg. Chem. Commun., Vol. 37, pp. 170-173, 2013.
- [17]. Saeedirad R., Ganjali S. T., Bazmi M. and Rashidi A., "Effective mesoporous silica-ZIF-8 nano-adsorbents for adsorptive desulfurization of gas stream," J. Taiwan Inst. Chem. Eng., Vol. 82, pp. 10-22, 2018.
- [18]. Wang S., Fan Y. and Jia X., "Sodium dodecyl sulfate-assisted synthesis of hierarchically porous ZIF-8 particles for removing mercaptan from gasoline," Chem. Eng. J., Vol. 256, pp. 14-22, 2014.
- [19]. Abdouss M., Hazrati N., Beigi A. A. M., Vahid A. and Mohammadalizadeh A., "Effect of the structure of the support and the aminosilane type on the adsorption of H₂S from model gas," RSC Adv., Vol. 4, No. 12, pp. 6337-6345, 2014.
- [20]. Jeon C. and Park KH., "Adsorption and desorption characteristics of mercury (II) ions using aminated chitosan bead," Water Res., Vol. 39, No. 16, pp. 3938-3944, 2005.
- [21]. Roy P. and Srivastava S. K., "Hydrothermal growth of CuS nanowires from Cu-dithioamide, a novel single-source precursor," Cryst. Growth Des., Vol. 6, No. 8, pp. 1921-1926, 2006.
- [22]. Wu L., Xiao J., Wu Y., Xian S., Miao G., Wang H. and Zhong L., "A combined experimental/computational study on the adsorption of organosulfur compounds over metal-organic frameworks from fuels," Langmuir, Vol. 30, No. 4, pp. 1080-1088, 2014.



Adsorptive Removal of Dibenzothiophene Using UVM-7@ZIF-8 as Nano-Adsorbent in Liquid Phase at Room Temperature

Raheleh Saeedirad¹, Mansour Bazmi^{2*}, Alimorad Rashidi³, and Saeed Taghvaei Ganjali¹

1. Chemistry Department, Islamic Azad University, North Tehran Branch, Tehran, Iran

2. Deputy of Technology and International Affairs, Research Institute of Petroleum Industry (RIPI), Tehran, Iran

3. Nanotechnology Research Center, Research Institute of Petroleum Industry (RIPI), Tehran, Iran

bazmim@ripi.ir

DOI: 10.22078/pr.2018.3247.2499

Received: April/10/2018

Accepted: June/17/2018

INTRODUCTION

Desulfurization process is one of the most important applications of the oil refining industry. Different physical, chemical and biological methods have been investigated to remove sulfur compounds from oil and gas industries, including hydrodesulfurization (HDS), biodesulfurization (BDS), absorption desulfurization (ADS), extractive desulfurization (EDS) and oxidative desulfurization (ODS) [1,2].

Among these different methods, ADS selective process is mainly considered as an appropriate approach for desulfurization, mainly due to its low energy consumption and cost and high efficiency [3,4].

In recent years, metal-organic frameworks (MOFs) and Zeolitic imidazolate frameworks (ZIFs) have shown better chemical and thermal

stability compared with other adsorbent. It introduced them as a suitable option for diverse applications such as gas storage, separation, catalyst, chemical sensors, etc. [5].

Following our studies about morphology and to improve the properties of ZIF-8 in absorbing sulfur compounds using mesoporous structures [6], in this study, the best synthesized hybrid adsorbent UVM-7@ZIF-8 is used to remove sulfur compounds from gas streams, to remove DBT in a liquid phase synthesized by the hydrothermal method. In addition, various factors such as the amount of adsorbent and absorption time have been investigated to study the efficiency and removal capacity of UVM-7@ZIF-8 adsorbent. In addition, the good selectivity of UVM-7@ZIF-8 over naphthalene (NA) indicated the absorption on non-saturation centers around Zn metal.

According to the results, the UVM-7@ZIF-8 reacted well to its excellent recycling capability to remove DBT under mild conditions.

METHODOLOGY

MATERIAL AND METHOD

The required materials for the synthesis of nano-adsorbents include $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 2-methylimidazole, N-butylamine, CTAB, tetraethyl orthosilicate, triethanolamine TEAH_3 , hexahydrate nitrate, dibenzothiophene, as well as naphthalene and n-octane, have all been purchased from the German Mercantile Company.

The devices used in this study included AT-500 KEM potentiometer device to determine the amount of sulfur in the tests performed by the company, X-ray diffraction device (XRD) Bruker AXS-D8 in two areas ($0.5\text{-}10^\circ$) and ($5\text{-}80^\circ$ °F), TGA analysis to check the thermal stability of the structure by Du Pont 2000 system operated under a nitrogen gas flow rate of $10^\circ\text{C}/\text{min}$ and an FT-IR analysis to detect functional groups by the Perkin Elmer-Spectrum 65 from 500 to 4000 cm^{-1} .

SYNTHESIS OF ZIF-8

Preparation of ZIF-8 was done by method used at Wang et al [7] (hydrothermal method).

SYNTHESIS OF UVM-7

Preparation of UVM-7 was done by method used at Abdouss et al [8].

SYNTHESIS OF UVM-7@ZIF-8

In accordance with the synthesized procedure in [6], 4.53 g of $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ was dissolved in 45 ml of deionized water with 2 g of UVM-7 (Solution A). Then, 5.69 g of 2-methylimidazole were dissolved in 35 ml of deionized water at 55°C under a magnetic stirrer. Then solution B

was added to A, and N-butylamine was dropped slowly until pH reached to 10. Finally, the entire mixture was transferred to an autoclave with a volume of 250 ml and was placed in an oven at 120°C for 24 hours. After cooling the autoclave at room temperature, the contents were sealed by a Buchner funnel and washed with water and ethanol using centrifuge. The precipitate was dried in a vacuum oven at 100°C for 12 hours.

ABSORPTION EXPERIMENTS IN THE DISCONTINUOUS SYSTEM

In order to investigate the absorption properties of the synthesized samples in discontinuous experiments, 50 ml of concentrated solution was poured into a 100 ml balloon. Absorption temperature was adjusted at room temperature (25°C). Then, a certain amount of adsorbent is added to the solution. The solution was sampled at time intervals. The filtered solution was passed to separate the adsorbent particles in the sample. Finally, the sulfur content of the samples was measured using a potentiometer device.

INVESTIGATING THE AMOUNT OF ADSORBENT ON DBT ADSORPTION

To study the effect of adsorbent in the adsorption process, the values of 0.2 , 0.5 , 0.1 and 0.2 g of ZIF-8, UVM-7 and UVM-7@ZIF-8 were added to 100-ml balloons containing 50 ml of a solution of DBT at 1000 ppm over 120 minutes.

Detection of time in the absorption of benzoquinone

To investigate the effect of time in the adsorption process, 1 g of ZIF-8, UVM-7 and UVM-7@ZIF-8 adsorbents were transferred to separate balloons. Then, 50 ml of 1000 ppm of DBT

solution was added to the balloons. The solution was sampled at intervals. The sulfur content of the solution was measured by a potentiometer.

DISCUSSION AND RESULTS

The nanoparticles of UVM-7@ZIF-8 adsorbent was synthesized according to the experimental method. The synthesis of adsorbents was tested to evaluate the adsorption of DBT by a discontinuous adsorption system. The results are as follows. According to the results of the BET analysis presented in [6], absorption-desorption isotherms of N₂ in UVM-7, ZIF-8 samples were of type IV, I, respectively. In UVM-7@ZIF-8 sample, the isotherm is type I at higher P/P₀ and type IV at lower P/P₀ ratio.

EFFECT OF ADSORBENT LOADING ON DBT ABSORPTION PERFORMANCE

In order to find the optimal amount of adsorbent in DBT removal process, adsorption experiments were performed with different adsorbent contents. The amount of 1 g was chosen as the most suitable amount of adsorbents in all of the elimination experiments.

Effect of time on DBT absorption performance

In order to compare the efficiency of DBT adsorption on ZIF-8, UVM-7 and UVM-7@ZIF-8, absorption efficiency was investigated at different times. The absorption efficiency of DBT on UVM-7@ZIF-8 is higher than other adsorbents. In addition, 98.4% of the DBT was absorbed over UVM-7@ZIF-8 over 90 minutes, indicating that UVM-7@ZIF-8 was able to absorb DBT in a shorter relative duration with high absorption efficiency. The absorption capacity of ZIF-8, UVM-7 and UVM-7@ZIF-8 is 115.8 mgS/g, 90.8 mgS/g, and 299.2 mgS/g respectively.

RECYCLABILITY OF UVM-7@ZIF-8

To optimize the recovery temperature, TGA was performed on UVM-7@ZIF-8 adsorbent. The weight loss of about 8% in the first stage is mainly due to the loss of moisture (about 100 °C). As well as weight loss of about 52% in the second stage related to remove organic matter (about 350 °C), namely, the 2-methylimidazole linker at ZIF-8 structure. To evaluate the adsorbent recovery function, the adsorption reaction cycle was repeated to three stages and the sulfur capacity was obtained after about three cycles of reaction of about 96.5%, indicating the stability and recoverability of the synthesized adsorbent.

SELECTIVITY TESTS

To evaluate the adsorbability selectivity of DBT, different concentrations of aromatics of naphthalene in the range of 500-1000 ppm to normal octane solvent have been added under optimal absorption conditions. The results showed a slight decrease (about 2.5%) in adsorbent adsorption capacity by adding NA. These results indicate that the π - π interactions between the adsorbent organic linker and the aromatic ring DBT are not responsible for the absorption process.

ABSORPTION MECHANISM

As shown in Figure 1, the XRD patterns did not change significantly after first cycle which shows the adsorbed protective structure with respect to the physical absorption of DBT, and the relative reduction observed in peak intensity in samples after absorption, the occurrence of lower chemical interactions in the DBT absorption mechanism. Figure 2 investigates FT-IR results before and after absorption of DBT.

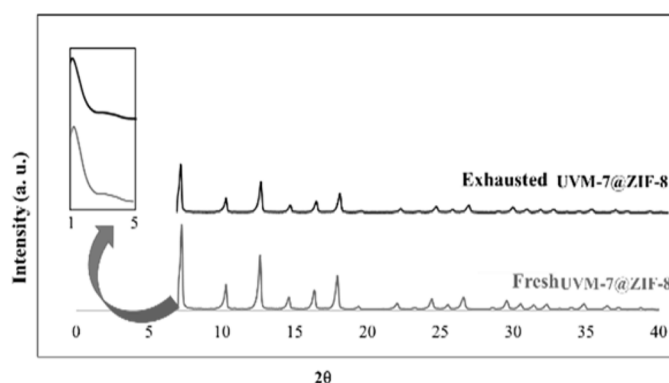


Figure 1: XRD patterns.

The new vibration peak of Metal-Sulfur, which appeared in the region about 1110 cm^{-1} after absorption, [9] shows the interactions of unsaturated metals with DBT molecules through the electron lone pair on the sulfur atom [10]. Also, the C-S vibrating peak at wavelengths of about 700 cm^{-1} shows the presence of DBT molecules after absorption.

Based on the results of adsorbent recovery and

the absence of π - π chemical interactions due to the selectivity of adsorbent to naphthalene and the investigation of FT-IR spectra after absorption and also the probability of sulfur trapped in the UVM-7@ZIF-8 hybrid adsorbent structure [6], the proposed mechanism based on two types of coordination and hydrogen interactions for DBT removal using UVM-7@ZIF-8 has been considered, as shown in Figure 3.

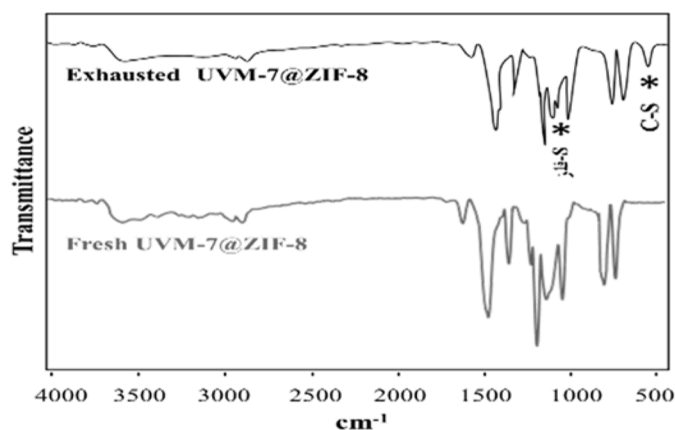


Figure 2: FT-IR spectra.

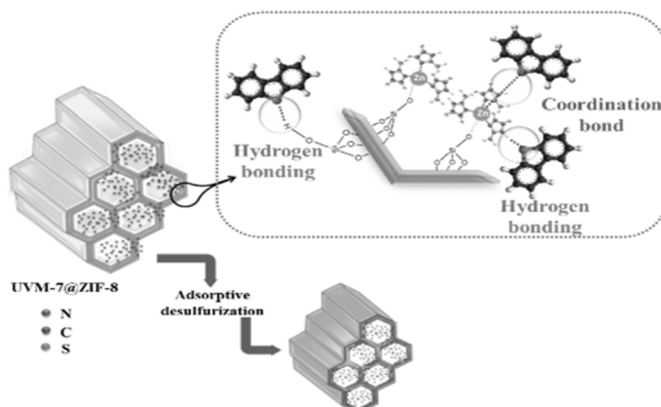


Figure3: Reaction mechanism.

CONCLUSIONS

Hydrothermal synthesized hybrid UVM-7@ZIF-8 was used to remove DBT in a discontinuous adsorption system. Based on the results, UVM-7@ZIF-8 had the highest capacity for DBT (mg 299.2 mgS/g) compared to ZIF-8 (115.8 mgS/g) and UVM-7 (90.8 mgS/g). Recycling of 96% in adsorption of DBT for UVM-7@ZIF-8 represents a structural and recycling ability of this compound. According to these results, synthesized nano hybrids are a good adsorbent for DBT removal.

REFERENCES

- [1]. Tang W., Gu J., Huang H., Liu D. and Zhong C., "Metal-organic frameworks for highly efficient adsorption of dibenzothiophene from liquid fuels," *AIChE J.*, Vol. 62, No. 12, pp. 4491-4496, 2016.
- [2]. Ania CO. and Bandosz T. J., "Importance of structural and chemical heterogeneity of activated carbon surfaces for adsorption of dibenzothiophene," *Langmuir*, Vol. 21, No. 17, pp. 7752-7759, 2005.
- [3]. Rivoira L., Juárez J., Falcón H., Costa MG., Anunziata O. and Beltramone A., "Vanadium and titanium oxide supported on mesoporous CMK-3 as new catalysts for oxidative desulfurization," *Catal. Today*, Vol. 282, pp. 123-132, 2017.
- [4]. Tang M., Zhou L., Du M., Lyu Z., Wen X-D., Li X. and Hui G., "A novel reactive adsorption desulfurization Ni/MnO adsorbent and its hydrodesulfurization ability compared with Ni/ZnO," *Catal. Commun.*, Vol. 61, pp. 37-40, 2015.
- [5]. Bao Q., Lou Y., Xing T. and Chen J., "Rapid synthesis of zeolitic imidazolate framework-8 (ZIF-8) in aqueous solution via microwave irradiation," *Inorg. Chem. Commun.*, Vol. 37, pp. 170-173, 2013.
- [6]. Saeedirad R., Ganjali S. T., Bazmi M. and Rashidi A., "Effective mesoporous silica-ZIF-8 nano-adsorbents for adsorptive desulfurization of gas stream," *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, Vol. 82, pp. 10-22, 2018.
- [7]. Wang S., Fan Y. and Jia X., "Sodium dodecyl sulfate-assisted synthesis of hierarchically porous ZIF-8 particles for removing mercaptan from gasoline," *Chem. Eng. J.*, Vol. 256, pp. 14-22, 2014.
- [8]. Abdouss M., Hazrati N., Beigi A. A. M., Vahid A. and Mohammadalizadeh A., "Effect of the structure of the support and the aminosilane type on the adsorption of H₂S from model gas," *RSC Adv.*, Vol. 4, No. 12, pp. 6337-6345, 2014.
- [9]. Roy P. and Srivastava S. K., "Hydrothermal growth of CuS nanowires from Cu-dithiooxamide, a novel single-source precursor," *Cryst. Growth Des.*, Vol. 6, No. 8, pp. 1921-1926, 2006.
- [10]. Wu L., Xiao J., Wu Y., Xian S., Miao G., Wang H. and Zhong L., "A combined experimental/computational study on the adsorption of organosulfur compounds over metal-organic frameworks from fuels," *Langmuir*, Vol. 30, No. 4, pp. 1080-1088, 2014.