

# MOFs 负载 ACF 吸附剂的制备及 H<sub>2</sub>S 脱除特性

张 铎<sup>1,2</sup>, 孙 艺<sup>1,2\*</sup>, 文 虎<sup>1,2</sup>, 赵思琛<sup>1,2</sup>, 翟小伟<sup>1,2</sup>, 刘学学<sup>1,2</sup>

(1. 西安科技大学 安全科学与工程学院, 陕西 西安 710054; 2. 西安科技大学 西部矿井开采及灾害防治教育部重点实验室, 陕西 西安 710054)

**摘要:** 将活性炭纤维 (ACF) 负载到金属有机框架材料 MOF-199 上, 在水热条件下制备了 MOF-199@ACF 吸附剂, 利用固定床反应装置评价其脱 H<sub>2</sub>S 性能; 采用氮气吸/脱附、XRD、EDS、SEM、XPS 表征和分析了 MOF-199@ACF 的物相组成; 考察了 ACF 负载量、吸附温度、相对湿度对 MOF-199@ACF 脱除 H<sub>2</sub>S 性能的影响, 探究了 MOF-199@ACF 在 H<sub>2</sub>S 脱除中可能的反应机理。结果表明, 与 MOF-199 相比, ACF 负载量 (质量分数) 为 1% 的吸附剂 MOF-199@1% ACF 的 H<sub>2</sub>S 出现时间从 180 min 延后至 405 min, 穿透硫容从 7.2 mg/g 提升至 14.5 mg/g; ACF 负载量为 1% 不会干扰 MOF-199 结晶形成的稳定结构, ACF 参与配位使 MOF-199@1% ACF 表面粗糙化, 导致更多的吸附位点暴露, 增加了比表面积 (从 MOF-199 的 1108.6 m<sup>2</sup>/g 增至 1978.3 m<sup>2</sup>/g); MOF-199@1% ACF 是以化学吸附的活化吸附为主, 升高温度 (30~70 °C) 有利于加快吸附速率; 适量水气 (相对湿度 10%) 有助于性能提升 (穿透硫容 14.8 mg/g)。

**关键词:** 煤气化; MOF-199; 活性炭纤维; 脱硫剂; 吸附; H<sub>2</sub>S; 功能材料

**中图分类号:** O647.33; TQ424 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2024) 08-1710-08

## Preparation and H<sub>2</sub>S removal properties of ACF adsorbent supported by MOFs

ZHANG Duo<sup>1,2</sup>, SUN Yi<sup>1,2\*</sup>, WEN Hu<sup>1,2</sup>, ZHAO Sichen<sup>1,2</sup>, ZHAI Xiaowei<sup>1,2</sup>, LIU Xuexue<sup>1,2</sup>

(1. College of Safety Science and Engineering, Xi'an University of Science and Technology, Xi'an 710054, Shaanxi, China; 2. Key Laboratory of Western Mine and Hazard Prevention, Ministry of Education, Xi'an University of Science and Technology, Xi'an 710054, Shaanxi, China)

**Abstract:** MOF-199@ACF adsorbent was prepared by loading activated carbon fiber (ACF) onto MOF-199 metal-organic frame material under hydrothermal conditions, characterized by nitrogen adsorption/desorption, XRD, EDS, SEM and XPS, and evaluated for its H<sub>2</sub>S removal performance by a fixed bed reaction device. The effects of ACF loading capacity, adsorption temperature and relative humidity on the H<sub>2</sub>S removal performance of MOF-199@ACF were investigated, the possible reaction mechanism was also explored. The results showed that compared with those of MOF-199, the H<sub>2</sub>S emergence time of MOF-199@1% ACF was delayed to 405 min from 180 min, and the sulfur penetration capacity was increased from 7.2 mg/g to 14.5 mg/g. ACF with loading of 1% did not interfere with the stable crystallization structure of MOF-199, but roughened the MOF-199@1% ACF surface inducing more adsorption sites exposed and increasing the specific surface area (from 1108.6 m<sup>2</sup>/g of MOF-199 to 1978.3 m<sup>2</sup>/g). Adsorption by MOF-199@1% ACF was dominated by chemically activated adsorption, with adsorption rate increasing with temperature rise (30~70 °C). Meanwhile, a moderate amount of water vapor (relative humidity 10%) could help to improve performance (penetration sulfur capacity 14.8 mg/g).

**Key words:** coal gasification; MOF-199; activated carbon fiber; desulfurizer; adsorption; H<sub>2</sub>S; functional materials

煤气化是清洁高效利用煤炭的主要途径,也是应用最为广泛的洁净煤技术<sup>[1]</sup>。煤气化过程中,原煤中的杂质硫反应主要生成 H<sub>2</sub>S 等硫化物, H<sub>2</sub>S 具有高腐蚀性和剧毒,微量即对人类健康、设备管路和生态环境造成威胁,很大程度上限制了清洁高效利用煤气的发展<sup>[2]</sup>。对 H<sub>2</sub>S 进行深度净化,是煤矿安全生产和环境治理的重要技术。依据 H<sub>2</sub>S 的还原性和弱酸性,将脱硫方法分为两大类:干法脱硫和湿法脱硫<sup>[3]</sup>。干法脱硫因脱硫效率较高,且操作简便,成为实现 H<sub>2</sub>S 脱除目标最有前途的技术手段之一<sup>[4-5]</sup>。

干法脱硫主要通过物理、化学吸附及催化氧化实现脱硫,采用的脱硫剂通常有较大的比表面积、发达的孔隙结构和理想的孔容,以及对 H<sub>2</sub>S 的高度选择性<sup>[6-7]</sup>。金属有机框架材料(MOFs)是一类新型有机-无机杂化晶态多孔材料<sup>[8-10]</sup>。LI 等<sup>[11]</sup>制备出三维金属有机骨架材料 MOF-5; FURUKAWA 等<sup>[12]</sup>指出三维 MOFs 比表面积通常在 1000~10000 m<sup>2</sup>/g, 气体吸附量远远高于传统多孔材料。近年来,MOFs 在吸附领域迅速发展,结构与性能有极大提升。PISCOPO 等<sup>[13]</sup>研究了 MOF-74、UiO-66 等用于吸附脱硫,展现出 MOFs 在 H<sub>2</sub>S 脱除领域的发展前景。然而,在较大的表面张力下,MOFs 基体中的金属纳米颗粒容易团聚,将会显著降低催化剂活性;同时,由于孔隙对小分子吸附保留的色散力较弱,MOFs 内部的大量空隙往往没有得到充分利用<sup>[14]</sup>。高度可调控的孔尺寸和暴露的活性位点使 MOFs 与其他材料结合制备新型材料成为 MOFs 的一大发展方向<sup>[15-17]</sup>。KARUPPASAMY 等<sup>[18]</sup>制备出一种湿化学处理的 NiMo-MOF 纳米结构,增强了 H<sub>2</sub>S 的气体选择性;ZHANG 等<sup>[19]</sup>使用适量三乙醇胺(TEA)对 MOF-199 改性;杨永杰等<sup>[20]</sup>使用 ZIF-8 负载适量聚乙烯亚胺(PEI),为实现煤炭的清洁高效利用提供了新途径。然而,这些过程增加了工程和制造成本,在大规模应用中面临巨大挑战<sup>[21]</sup>。

本文拟优选一种对 H<sub>2</sub>S 选择性较强的 MOF-199 材料作为载体,负载兼具环保、优良吸附性能的活性碳纤维(ACF),制备用于 H<sub>2</sub>S 脱除的高效吸附剂,以期通过提升 MOF-199 微孔比例、增大比表面积,实现结构和性能上的多方面互补和提升。采用元素分析、扫描电子显微镜(SEM)等对吸附剂进行表征,采用固定床反应器对吸附剂的 H<sub>2</sub>S 脱除性能进行评价,考察 ACF 负载量、吸附温度、相对湿度对吸附剂脱硫性能的影响,确定较佳的吸附工艺条件,并对吸附剂在 H<sub>2</sub>S 脱除中可能的反应机理进行推测。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

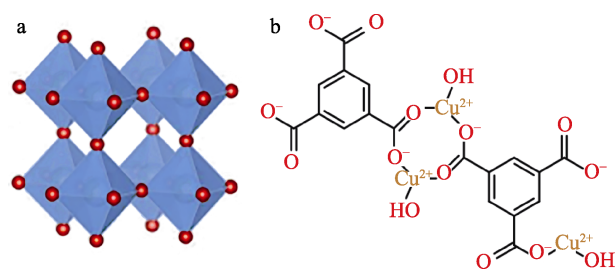
均苯三甲酸(H<sub>3</sub>BTC)、对苯二甲酸(PTA),质量分数均为 98%,润友(深圳)化学有限公司;三水合硝酸铜[Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O]、六水合硝酸锌[Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O]、九水合硝酸铬[Cr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O]、九水合硝酸铝[Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O]、无水氯化锆(ZrCl<sub>4</sub>)、甲醇(CH<sub>3</sub>OH)、乙醇(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH)、二氯甲烷(CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)、*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF),质量分数均为 99%,天津市科密欧化学试剂有限公司;ACF(KJF1500),江苏科净碳纤维有限公司;去离子水,分析纯,江苏沐阳环境工程科技有限公司。

CS601 超级恒温水浴箱,杭州俊升科学器材有限公司;CS101-1EBN 电热鼓风干燥炉,广东宏展科技有限公司;SH-SYJ 超声波细胞分散仪,杭州声晖超声科技有限公司;JF-6 微型固定床反应装置,天津同远恒力科技有限公司;FA1204E 电子天平,常州市幸运电子设备有限公司;H<sub>2</sub>S 比长式气体检测管,辉县市鑫源仪器仪表有限公司;100 mL 含聚四氟乙烯内衬的高压釜,西安仪创仪器设备有限公司;ASAP 2460 型 N<sub>2</sub> 吸/脱附仪,美国麦克仪器公司;7000S/L 型 X 射线衍射仪(XRD),日本岛津公司;X-max 型能谱分析仪(EDS),英国牛津公司;Zeiss Ultra Plus 场发射扫描电子显微镜(SEM),德国蔡司公司;K-Alpha 型 X 射线光电子能谱仪(XPS),美国赛默飞世尔科技公司。

### 1.2 方法

#### 1.2.1 MOF-199 的设计与合成

本文选取的 MOF-199 材料,在 H<sub>2</sub>S 吸附领域已发挥出较优性能。其孔道是三维交叉的正方形,金属中心为 Cu<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup> 与 H<sub>2</sub>S 的作用力较为强烈,是理想的沉淀 H<sub>2</sub>S 的金属离子<sup>[22-23]</sup>,MOF-199 分子结构如图 1 所示。参照文献[24],通过水热合成法制备 MOF-199。



a—晶体结构; b—分子结构

图 1 MOF-199 结构示意图

Fig. 1 Schematic diagram of MOF-199 structure

1.2.2 MOF-199@ACF 的制备

MOF-199@ACF 制备流程示意图如图 2 所示。

(1)取 1 g 的 H<sub>3</sub>BTC 溶于 17 mL C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH 与 17 mL DMF 的混合溶剂中并充分搅拌溶解制得溶液 A, 取 2 g 的 Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O 溶解于 17 mL 去离子水中并充分搅拌溶解制得溶液 B; (2)待溶液 A 与溶液 B 完全溶解后进行混合, 经磁力搅拌 1 h 后得到 MOF-199 前驱液; (3)将 ACF 研磨成 60~100 目颗

粒, 取不同质量的 ACF 分别加入前驱液中, 经磁力搅拌 1 h 后倒入 100 mL 含聚四氟乙烯内衬的高压釜中, 于 85 °C 下反应 24 h 后, 自然冷却至室温; (4)将母液倾析, 经过 DMF 洗涤过滤后, 在 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 中浸渍 3 d, 更换 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 溶液 1 次/d; (5)在 45 °C 下烘干, 得到固体粉末。将 ACF 负载量 (即 ACF 质量分数, 下同) 为 1%、2%、3%、5% 的产品分别命名为 MOF-199@1%~5% ACF。

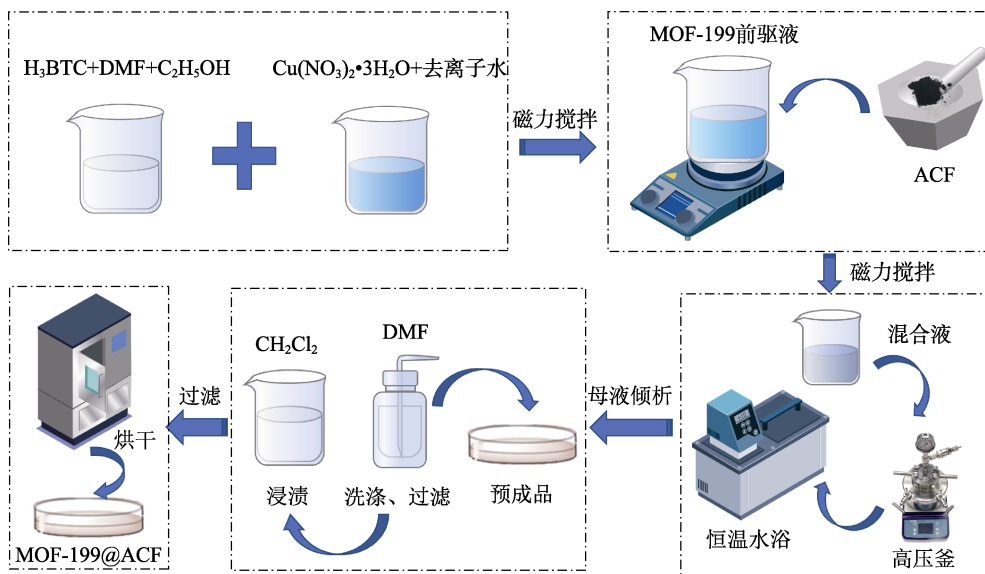


图 2 MOF-199@ACF 复合材料的制备流程示意图

Fig. 2 Schematic diagram of MOF-199@ACF composite preparation process

1.3 吸附性能评价实验

MOF-199@ACF 的 H<sub>2</sub>S 脱除性能采用固定床反应装置进行评价, 此装置主要由气路系统、计算机控制系统、混合室及反应器等组成。反应装置示意图如图 3 所示。

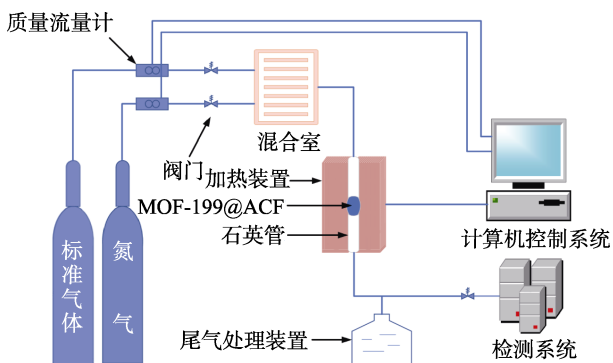


图 3 固定床反应装置示意图

Fig. 3 Schematic diagram of fixed bed reactor

固定床反应装置配备标准气体 (体积分数为 0.05% 的 H<sub>2</sub>S、1.00% 的 O<sub>2</sub> 和 98.95% 的 N<sub>2</sub>) 进行供气; 设定实验条件为 MOF-199@ACF 装填量 0.2 g, 用阻燃海绵固定于内径 3 mm 的石英管反应器; 计

算机控制反应温度在 30 °C, 入口气体流速为 100 mL/min, 实验在干燥环境下进行。为排除杂质气体, 实验开始前通入 N<sub>2</sub> 进行排气置换, 10 min 后关闭 N<sub>2</sub> 阀门并缓慢打开含有 H<sub>2</sub>S 的标准混合气体阀门, 并以此时刻为 0 min 开始记录气体数据, H<sub>2</sub>S 质量浓度检测时间间隔为 5 min。设定 H<sub>2</sub>S 出口质量浓度达到安全临界值 (大约 28 mg/m<sup>3</sup>) 时被认为达到穿透点, 采用公式 (1) 计算此时的穿透硫容<sup>[25]</sup>。

$$Q = \frac{v(\rho_0 - \rho_t)\Delta t}{m} \quad (1)$$

式中:  $Q$  为穿透硫容, mg/g;  $\rho_t$  为出口 H<sub>2</sub>S 质量浓度, mg/m<sup>3</sup>;  $\rho_0$  为进口 H<sub>2</sub>S 质量浓度, mg/m<sup>3</sup>;  $v$  为气体流速, m<sup>3</sup>/s;  $\Delta t$  为 H<sub>2</sub>S 出现时间到穿透时间的时间变化量, s;  $m$  为 MOF-199@ACF 的质量, g。

1.4 表征方法

孔隙结构测定: 采用 N<sub>2</sub> 吸/脱附仪测定, 每次样品量为 0.1 g, 分析温度为 -195.850 °C, 脱气时间大约 20 min, 测定材料的 N<sub>2</sub> 吸/脱附等温线, 计算样品的比表面积、孔径分布和孔体积。

SEM 表征: 使用导电胶进行缠绕, 加速电压为 1 kV, 工作距离为 4.9 mm, 放大倍数为 1000 倍,

观察 MOF-199@1% ACF 的表面样貌。

XRD 表征: 对 MOF-199@ACF 进行物相分析, 配备 Cu 靶 K<sub>α</sub> 射线, 靶电流为 40 mA, 电压为 40 kV, 扫描范围为 10°~80°, 扫描速率为 8 (°)/min。

EDS 表征: 对 MOF-199@ACF 表面元素构成及分布规律进行测定分析, 测定电压为 20 kV, 电流为 20 μA。

XPS 表征: 实验结束后对吸附质含 S 和 Cu 官能团的种类进行测试, 用于探究 MOF-199@1% ACF 吸附 H<sub>2</sub>S 的内在机理, 激发光源为 Al K<sub>α</sub> 射线, 功率为 120 W。

## 2 结果与讨论

### 2.1 吸附剂的脱硫性能分析

图 4 和表 1 是 MOF-199 和 4 种 MOF-199@ACF 的 H<sub>2</sub>S 脱除性能实验结果。

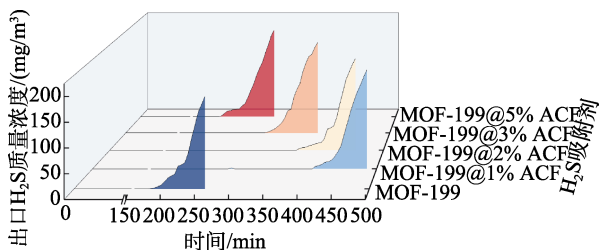


图 4 MOF-199 和不同 ACF 负载量 MOF-199@ACF 的 H<sub>2</sub>S 穿透曲线

Fig. 4 Penetration curves of H<sub>2</sub>S for MOF-199 and MOF-199@ACF with different ACF loading capacities

表 1 MOF-199 和不同 ACF 负载量 MOF-199@ACF 的穿透硫容

Table 1 Penetration sulfur capacity of MOF-199 and MOF-199@ACF with different ACF loading capacities

吸附剂	H <sub>2</sub> S 出现时间/min	穿透时间/min	穿透硫容/(mg/g)
MOF-199	180	210	7.2
MOF-199@1% ACF	405	435	14.5
MOF-199@2% ACF	365	405	13.5
MOF-199@3% ACF	295	320	10.7
MOF-199@5% ACF	200	235	7.8

从图 4 和表 1 可以看出, MOF-199@1% ACF 脱硫性能表现突出, 其 H<sub>2</sub>S 出现时间 (405 min) 相较于未负载 ACF 的 MOF-199 (180 min) 延后 225 min, H<sub>2</sub>S 穿透时间从 MOF-199 的 210 min 延长到 435 min, 穿透硫容从 MOF-199 的 7.2 mg/g 提升至 14.5 mg/g。

MOF-199@ACF 的脱硫性能与负载量并不成线性关系。推测原因在于, 当负载适量 ACF 时, ACF 表面的含氧官能团可充当成核位点, 有利于 ACF 在 MOFs 表面结晶, 暴露更多的活性金属位点; 微量

ACF 被裹进 MOF-199 空腔, 占据了 MOF-199 孔道空间, 形成额外的微孔体积, 从而引起比表面积的增加, 因此有利于 MOF-199 对 H<sub>2</sub>S 分子的吸附; 当 ACF 加入量超过 MOF-199 适载量, 过量的 ACF 会堵塞材料的孔隙, 降低比表面积与孔容, 不利于 H<sub>2</sub>S 的传输, 导致其脱硫性能降低。

### 2.2 吸附剂的表征

#### 2.2.1 孔隙结构分析

图 5 是 MOF-199@1% ACF、MOF-199@2% ACF 和 MOF-199 的 N<sub>2</sub> 吸/脱附等温线。

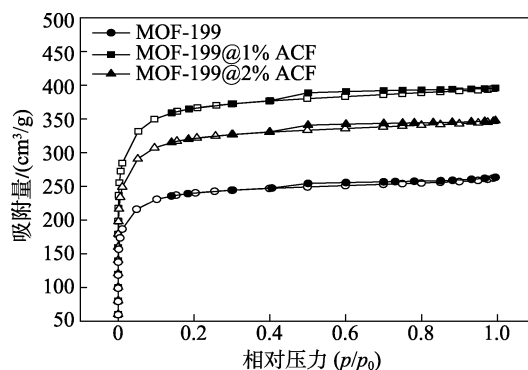


图 5 不同样品的 N<sub>2</sub> 吸附-脱附等温线

Fig. 5 Nitrogen adsorption/desorption isotherms of different samples

从图 5 可以看出, 在相对压力 ( $p/p_0$ ) 较低时, MOF-199@1% ACF、MOF-199@2% ACF 和 MOF-199 展现出微孔材料的典型特征, N<sub>2</sub> 吸附曲线陡峭程度较为明显, 这表明所有样品的微孔结构均较为发达; 所有样品在  $p/p_0 = 0.4$  处出现 H4 滞后环, 根据 IUPAC 将 N<sub>2</sub> 吸/脱附等温线归属于 IV 型, 同时表明吸附材料也都存在少量介孔。应用非局域密度泛函理论 (NLDFT) 模型对吸附剂的孔径结构进行分析, 结果如图 6 和表 2 所示。

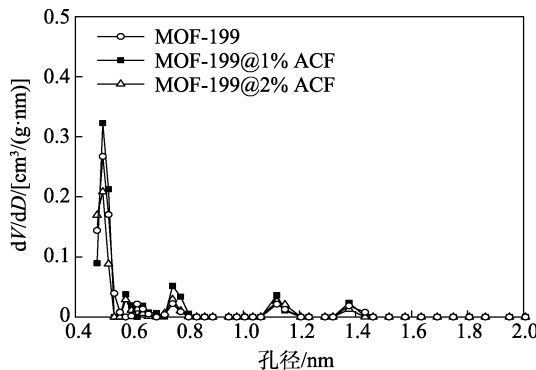


图 6 样品的 NLDFT 孔径分布曲线

Fig. 6 NLDFT aperture distribution curve of samples

从图 6 和表 2 可以看出, 负载 ACF 后的 MOF-199 材料的孔体积及比表面积都发生了不同程度的



改变。MOF-199 载体及复合材料本身孔体积很小，孔径主要分布在 0~2 nm 之间，且以 0.45~0.60 nm 为主。当 ACF 负载量为 1% 时，总孔体积明显提高 (0.94 cm<sup>3</sup>/g)，MOF-199@1% ACF 的比表面积急剧增大 (从 MOF-199 的 1108.6 m<sup>2</sup>/g 增至 1978.3 m<sup>2</sup>/g)，微孔体积增多 (从 MOF-199 的 0.57 cm<sup>3</sup>/g 增至 0.76 cm<sup>3</sup>/g)，微孔比例上升。这是由于 ACF 与 MOF-199 基体之间形成额外的微孔体积，验证了 ACF 成功地固载在载体的孔道内；但当 ACF 负载量为 2% 时，MOF-199@2% ACF 的比表面积 (1432.1 m<sup>2</sup>/g) 出现下降趋势，这是由于过量的 ACF 开始影响 MOF-199 结晶，形成大空腔结构，即产生大量介孔。因此，比表面积和微孔比例皆有所下降。

表 2 MOF-199 及其复合物的比表面积和孔体积参数  
Table 2 Specific surface areas and pore structure parameters of MOF-199 and its composites

吸附剂	比表面积/ (m <sup>2</sup> /g)	总孔体积/ (cm <sup>3</sup> /g)	微孔体积/ (cm <sup>3</sup> /g)
MOF-199	1108.6	0.73	0.57
MOF-199@1% ACF	1978.3	0.94	0.76
MOF-199@2% ACF	1432.1	0.69	0.48

2.2.2 形貌分析

图 7 为 MOF-199 和 MOF-199@1% ACF、MOF-199@2% ACF 的 SEM 图。

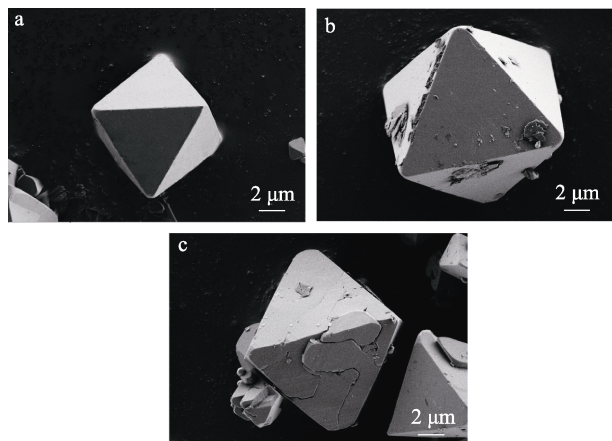


图 7 MOF-199 (a)、MOF-199@1% ACF (b)、MOF-199@2% ACF (c) 的 SEM 图

Fig. 7 SEM images of MOF-199 (a), MOF-199@1% ACF (b), MOF-199@2% ACF (c)

从图 7a 可以看出，MOF-199 呈较为规则的八面体结构，表面光滑，棱角分明，与文献[24]所报道的 MOF-199 结构一致，表明成功制得 MOF-199。从图 7b 可以看出，MOF-199@1% ACF 的形态结构与 MOF-199 相似，未出现明显结构缺陷，其表面粗糙，出现晶体层层堆积的现象，这有利于暴露晶体内部的吸附位点 (微孔、金属中心等)，提高气体吸附特性<sup>[26]</sup>。

SEM 图验证了采用水热合成法可成功地将 ACF 负载在载体中，并不会干扰 MOF-199 结晶形成稳定结构。但当 ACF 负载量为 2% 时，MOF-199@2% ACF 材料的表面出现裂纹形态物质 (图 7c)，表明加入过量 ACF 会影响 MOF-199 晶体形态。

2.2.3 物相分析

图 8 为 MOF-199 和 MOF-199@1% ACF、MOF-199@2% ACF 的 XRD 谱图。

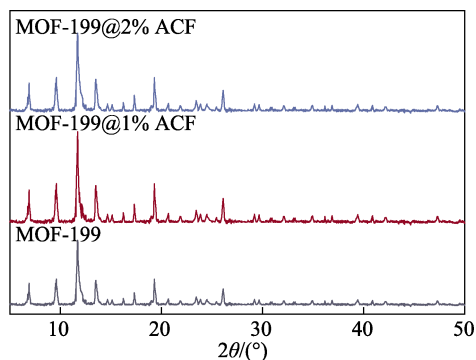


图 8 MOF-199 和 MOF-199@1% ACF、MOF-199@2% ACF 的 XRD 谱图

Fig. 8 XRD patterns of MOF-199, MOF-199@1% ACF, MOF-199@2% ACF

从图 8 可以看出，MOF-199 特征峰出现的位置与文献[27]报道一致，进一步表明，成功制得 MOF-199。MOF-199@1% ACF 和 MOF-199@2% ACF 的衍射峰的位置与 MOF-199 几乎一致，但强度普遍增强，没有发生衍射峰消失的现象，表明 MOF-199 的主体结构受到 ACF 小幅度的干扰，形成更加有序的网络结构。MOF-199@2% ACF 中特征峰强度略低于 MOF-199@1% ACF，说明过量 ACF 会对 MOF-199 载体结晶度造成不利影响。

2.2.4 MOF-199@1% ACF 的 EDS 分析

图 9 为 MOF-199@1% ACF 的 EDS 面扫结果。

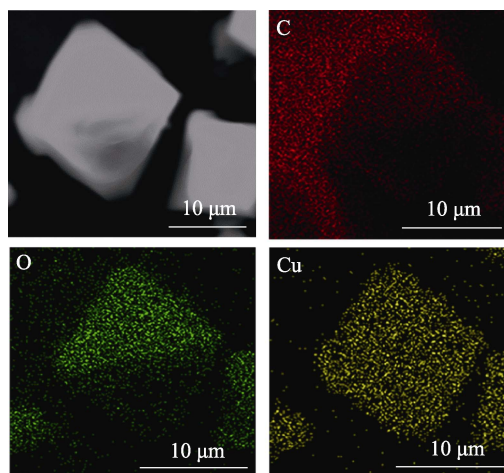


图 9 MOF-199@1% ACF 表面的 EDS 图

Fig. 9 EDS spectra of MOF-199@1% ACF surface

从图 9 可以看出, MOF-199 负载 ACF 后, MOF-199@1% ACF 结构表面 C、O 元素和活性金属 Cu 元素分布较为均匀。

图 10 及表 3 为 MOF-199@1% ACF 的 EDS 谱图及各类元素组成比例。

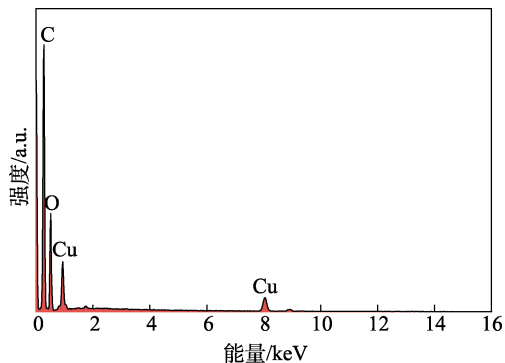


图 10 MOF-199@1% ACF 的 EDS 谱图  
Fig. 10 EDS spectrum of MOF-199@1% ACF

表 3 各类元素的组成

Table 3 Composition of of various elements

元素	质量分数/%	原子个数百分比/%
C	66.04	76.08
O	25.53	22.08
Cu	8.43	1.84

从图 10 及表 3 可以看出, 作为 MOF-199 材料以及 ACF 材料中的共同元素 C, 其质量分数和原子个数百分比在 MOF-199@1% ACF 中最高; O 作为水热反应中不可或缺的元素, 其质量分数和原子个数百分比排第二; 由 MOF-199@1% ACF 的 EDS 谱图上可以清楚地看到 Cu 的对应峰, Cu 元素作为合成 MOF-199 材料中的少量元素, 有利于 MOF-199@1% ACF 脱硫效果的提高。

### 2.3 反应条件对吸附剂脱硫性能的影响

#### 2.3.1 吸附温度对吸附剂吸附性能的影响

控制相对湿度为 0, 图 11 和表 4 是 MOF-199@1% ACF 在不同吸附温度下的 H<sub>2</sub>S 脱除性能评价实验结果。

从图 11 和表 4 可以看出, 在 30~70 °C, MOF-199@1% ACF 对 H<sub>2</sub>S 的吸附量随着吸附温度的升高而增大, H<sub>2</sub>S 的出现时间从 405 min 延长至 425 min, 穿透时间由 435 min 延长至 455 min, 穿透硫容从 14.5 mg/g 提升至 15.2 mg/g, 这说明吸附温度的提升有利于 MOF-199@1% ACF 对 H<sub>2</sub>S 的吸附行为。通常气体的吸附是低温有利, 当吸附过程需要克服活化能, 升高温度才利于加快吸附速率<sup>[28]</sup>。结果表明, MOF-199@1% ACF 对 H<sub>2</sub>S 的吸附同时涉及物理吸附和化学吸附, 且以化学吸附的活化吸附为主, 尽

管升高温度不利于物理吸附 H<sub>2</sub>S, 但会促进 H<sub>2</sub>S 分子在吸附剂表面的扩散, 使得 H<sub>2</sub>S 分子更容易接触吸附剂表面并被捕获, 同时系统的熵值增大, 热效应增大, 利于键的产生, 显著提高对 H<sub>2</sub>S 的化学吸附, 增加 H<sub>2</sub>S 吸附量。

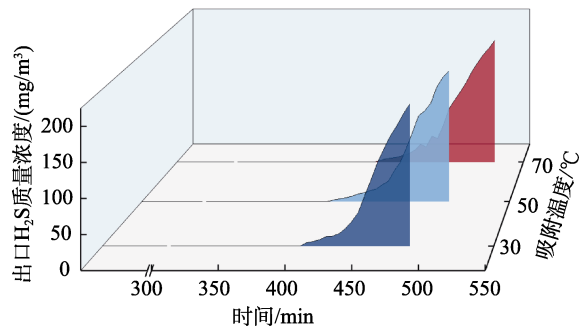


图 11 不同吸附温度下 MOF-199@1% ACF 的 H<sub>2</sub>S 穿透曲线

Fig. 11 H<sub>2</sub>S penetration curves of MOF-199@1% ACF at different reaction temperatures

表 4 MOF-199@1% ACF 在不同吸附温度下的穿透硫容  
Table 4 Penetration of sulfur capacity of MOF-199@1% ACF at different adsorption temperatures

吸附温度/°C	H <sub>2</sub> S 出现时间/min	穿透时间/min	穿透硫容/(mg/g)
30	405	435	14.5
50	405	445	14.8
70	425	455	15.2

#### 2.3.2 水气对吸附剂吸附性能的影响

控制反应温度为 30 °C, 图 12 和表 5 是 MOF-199@1% ACF 在不同相对湿度下的 H<sub>2</sub>S 脱除性能评价实验结果。

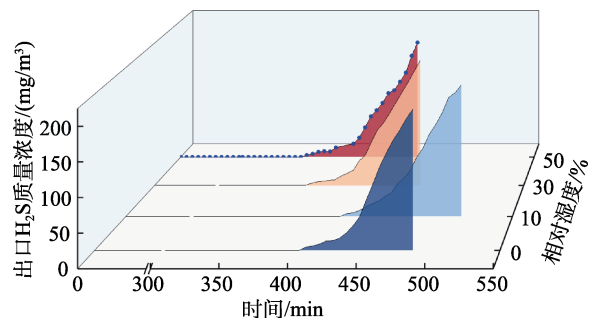


图 12 不同相对湿度下 MOF-199@1% ACF 的 H<sub>2</sub>S 穿透曲线

Fig. 12 H<sub>2</sub>S penetration curves of MOF-199@1% ACF at different relative humidity

从图 12 和表 5 可以看出, 少量水气对 MOF-199@1% ACF 脱硫性能有所提升。当相对湿度为 10% 时, MOF-199@1% ACF 的穿透硫容为 14.8 mg/g, 表现出最佳的反应性能。适量水气对 MOF-199@1% ACF 的 H<sub>2</sub>S 吸附/氧化促进机制如图 13 所示。

表 5 MOF-199@1% ACF 在不同相对湿度下的穿透硫容  
Table 5 Penetration of sulfur capacity of MOF-199@1% ACF at different relative humidity

相对湿度/%	H <sub>2</sub> S 出现时间/min	穿透时间/min	穿透硫容/(mg/g)
0	405	435	14.5
10	420	445	14.8
30	375	410	13.7
50	355	395	13.2

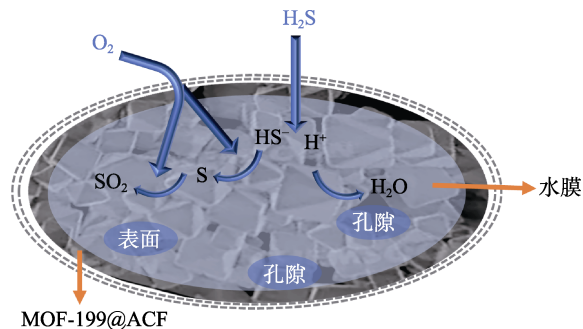


图 13 适量水气对 MOF-199@1% ACF 的 H<sub>2</sub>S 吸附/氧化促进机制

Fig. 13 Mechanism of H<sub>2</sub>S adsorption/oxidation promotion by appropriate water vapor on MOF-199@1% ACF

MOF-199@1% ACF 是多孔材料, 已有文献证明, 在多孔材料吸附/氧化 H<sub>2</sub>S 时, 水对于 H<sub>2</sub>S 脱除具有重要作用<sup>[29]</sup>。环境中的水气会吸附在材料表面形成薄层水膜, H<sub>2</sub>S 进入孔中在水膜存在下解离为 HS<sup>-</sup>, HS<sup>-</sup> 在 O<sub>2</sub> 作用下氧化为单质硫。然而, 随着水气量的增多, 水分子会与 MOFs 材料的不饱和和金属中心配位, 与 H<sub>2</sub>S 产生竞争吸附, 当含水量过多时, 会导致材料浸湿, 堵塞孔隙, 从而失去脱硫能力。

2.4 反应机理探讨

图 14 为脱硫性能测试实验结束后吸附剂的 XPS 结果, 分析吸附剂中含 S 和 Cu 官能团的种类。

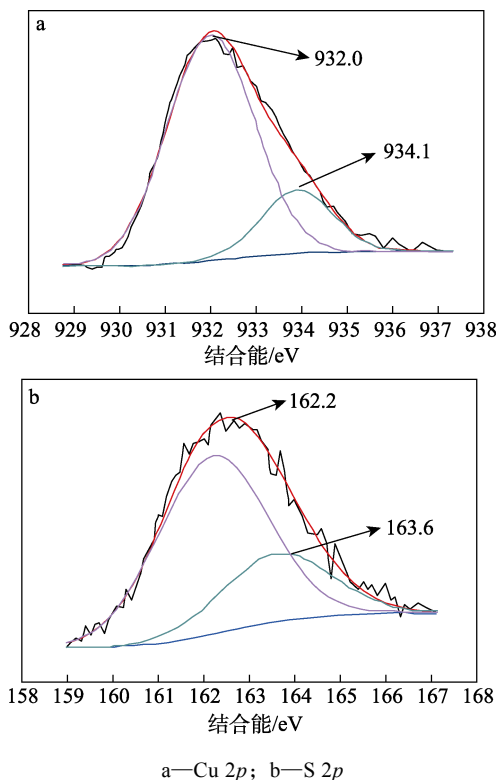
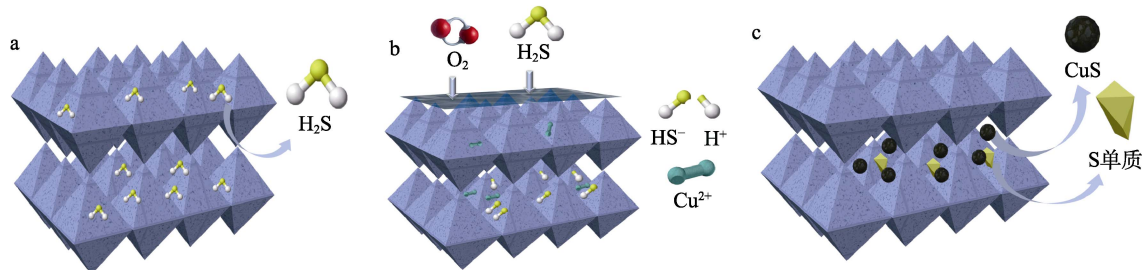


图 14 MOF-199@1% ACF 反应后的高分辨 XPS 谱图  
Fig. 14 High resolution XPS spectra of MOF-199@1% ACF after reaction

从图 14 可以看出, Cu 2p 高分辨 XPS 谱图 (图 14a) 中, 在结合能 932.0 和 934.1 eV 处两峰分别对应 CuS 以及 CuO; 而 S 2p 高分辨 XPS 谱图 (图 14b) 中, 在结合能 162.2 和 163.6 eV 处两峰分别归属于 CuS 以及 S。结果表明, MOF-199@1% ACF 吸附 H<sub>2</sub>S 发生了化学反应产生了 CuS 及 S 单质。

国内外学者报道了多孔材料或含 Cu 化合物脱除 H<sub>2</sub>S 的反应机理, 结合文献报道及产物分析<sup>[30-32]</sup>, 推测了 MOF-199@1% ACF 在 H<sub>2</sub>S 脱除中可能的反应机理, 如图 15 所示。



a—MOF-199@1% ACF 的物理吸附; b—过渡态; c—MOF-199@1% ACF 的化学吸附

图 15 MOF-199@1% ACF 对 H<sub>2</sub>S 的吸附及转化机理示意图

Fig. 15 Schematic diagram of adsorption and conversion process of MOF-199@1% ACF on H<sub>2</sub>S

MOF-199@1% ACF 通过物理和化学吸附对 H<sub>2</sub>S 进行脱除, 以化学吸附为主。原因有三方面: (1) MOF-199@1% ACF 可提供很大的内部空间以及内表面,

为 H<sub>2</sub>S 提供落脚点; (2) 负载 ACF 后的 MOF-199@1% ACF 不仅为 H<sub>2</sub>S 的吸附提供活性位点, 还能促进 H<sub>2</sub>S 分子的解离; (3) MOF-199@1% ACF 的开放

不饱和金属 Cu<sup>2+</sup>及有机配体与 H<sub>2</sub>S 之间存在作用力。

H<sub>2</sub>S 分子为三点模型, S 原子是 H<sub>2</sub>S 分子唯一的 L-J 相互作用点。首先, H<sub>2</sub>S 吸附在吸附剂外表面上, 此吸附量与 MOF-199@1% ACF 的外比表面积相关。其次, H<sub>2</sub>S 通过扩散进入 MOF-199@1% ACF 的孔隙结构中, H<sub>2</sub>S 扩散速率受到 MOF-199@1% ACF 的微、介孔含量影响。最后, MOF-199@1% ACF 依靠范德华力将 H<sub>2</sub>S 捕获到孔隙结构中, 完成物理吸附过程。化学吸附过程中, H<sub>2</sub>S 经水膜解离为 HS<sup>-</sup>, 与原料气中 O<sub>2</sub> 在活性组分 ACF 催化作用下生成 S 沉积在脱硫剂孔隙中, 或与 Cu<sup>2+</sup>配位, 生成 CuS, 完成整个吸附过程。

### 3 结论

(1) 通过 XRD、EDS、SEM 等表征验证了活性组分 ACF 被成功地负载在 MOF-199 孔道内, 与 MOF-199 相比, ACF 负载量为 1% 的 MOF-199@1% ACF 形貌未发生较大改变, ACF 的引入未干扰到 MOF-199 晶体的形成。

(2) MOF-199@1% ACF 的 H<sub>2</sub>S 穿透时间 (435 min) 相较于 MOF-199 (210 min) 大幅度延后, 且穿透硫容也从 7.2 mg/g 提升至 14.5 mg/g。

(3) 升高吸附温度 (30~70 °C) 有利于加快吸附速率, 表明 MOF-199@1% ACF 吸附 H<sub>2</sub>S 是以化学吸附的活化吸附为主; 适量水气 (相对湿度 10%) 在材料表面形成薄层水膜, 有利于促进 H<sub>2</sub>S 分子的解离。

(4) 较大的比表面积及丰富的孔隙结构使 MOF-199@1% ACF 表现出优良的物理吸附性能; 化学吸附中, H<sub>2</sub>S 经水膜解离为 HS<sup>-</sup>, 在活性组分 ACF 的催化下被 O<sub>2</sub> 氧化成 S 单质, 或与 Cu<sup>2+</sup>配位, 生成 CuS, 最终实现 H<sub>2</sub>S 的深度脱除。

(5) 本文研究不同负载量及不同反应条件下对吸附材料的性能影响, 仅对 MOF-199@1% ACF 脱硫性能进行适度优化, 后续可进行更加细致的研究, 使 MOF-199@ACF 复合材料对 H<sub>2</sub>S 的深度脱除性能达到更优。

### 参考文献:

[1] LIU X Y (刘晓艺), LI X P (李秀萍), ZHAO R X (赵荣祥), *et al.* Preparation of ZrO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> catalyst and its oxidation desulfurization performance[J]. *CIESC Journal (化工学报)*, 2021, 72(11): 5653-5663.

[2] WANG F Z (王富忠), LIU K (刘奎), GONG X B (龚小兵), *et al.* Study on integrated treatment technology of hydrogen sulfide extraction and purification in fully-mechanized mining face[J]. *Coal Science and Technology (煤炭科学技术)*, 2023, 51(3): 109-115.

[3] BAI T H (白天昊), WANG X W (王晓雯), YANG M Z (杨梦滋), *et al.* Study on release and inhibition behavior of COS during high-temperature gas desulfurization process using Zn-based oxide

derived from hydrotalcite[J]. *CIESC Journal (化工学报)*, 2023, 74(4): 1772-1780.

[4] GANIYU S A, LATEEF S A. Review of adsorptive desulfurization process: Overview of the non-carbonaceous materials, mechanism and synthesis strategies[J]. *Fuel*, 2021, 294: 120273.

[5] HWAN Y J. Hydrogen sulfide removal technology: A focused review on adsorption and catalytic oxidation[J]. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 2021, 38(4): 674-691.

[6] SALEH T A. Simultaneous adsorptive desulfurization of diesel fuel over bimetallic nanoparticles loaded on activated carbon[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2018, 172: 2123-2132.

[7] ZHANG F Q (张凤岐), CUI C D (崔成东), BAO X W (鲍学伟), *et al.* Design and evaluation of desulfurization process by fractional desorption of amine solution[J/OL]. *Chemical Industry and Engineering Progress (化工进展)*, 2023: 1-12 [2023-05-19]. <https://doi.org/10.16085/j.issn.1000-6613.2023-0460>. DOI: 10.16085/j.issn.1000-6613.2023-0460.

[8] LIU C, WANG J, WAN J J, *et al.* MOF-on-MOF hybrids: Synthesis and applications[J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2021, 432: 213743.

[9] BHADRA B N, JHUNG S H. Enhancing the oxidative desulfurization efficiency of cobalt-loaded-porous carbon catalyst via nitrogen doping on carbon support[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2022, 360: 132168.

[10] SOROUGH S, MAHMOODI N M, MOHAMMADNEZHAD B, *et al.* Activated carbon (AC)-metal-organic framework (MOF) composite: Synthesis, characterization and dye removal[J]. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 2022, 39(9): 2394-2404.

[11] LI H, EDDAOUDI M, O'KEEFFE M, *et al.* Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal-organic framework [J]. *Nature*, 1999, 402(6759): 276-279.

[12] FURUKAWA H, CORDOVA K E, O'KEEFFE M, *et al.* The chemistry and applications of metal-organic frameworks[J]. *Science*, 2013, 341(6149): 1230444.

[13] PISCOPO C G, GRANADEIRO C M, BALULA S S, *et al.* Metal-organic framework-based catalysts for oxidative desulfurization[J]. *ChemCatChem*, 2020, 12(19): 4721-4731.

[14] YU T (于涛), WANG Y D (王运东), LIU Z H (刘作华), *et al.* Research progress of hydrogen sulfide deep adsorption materials[J]. *Journal of Chemical Engineering*, 2021, 72(2): 748-760.

[15] ZHU L J, JIA X Y, BIAN H, *et al.* Structure and adsorptive desulfurization performance of the composite material MOF-5@AC [J]. *New Journal of Chemistry*, 2018, 42(5): 3840-3850.

[16] SHAHRIYARI F H, MAHDI H, MINA N, *et al.* Efficient removal of Pb(II) and Co(II) ions from aqueous solution with a chromium-based metal-organic framework/activated carbon composites[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2021, 406(15): 124678.

[17] WU Y B, LI F X, LYU Z P, *et al.* Synthesis and characterization of X-MOF/AC (X=tin or copper) catalysts for the acetylene hydrochlorination[J]. *ChemistrySelect*, 2019, 4(32): 9403-9409.

[18] KARUPPASAMY K, SHARMA B, VIKRAMAN D, *et al.* Metal organic framework-derived Ni<sub>4</sub>Mo/MoO<sub>2</sub>@C composite nanospheres as the sensing materials for hydrogen sulfide detection[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, 900: 163421.

[19] ZHANG H Y, YANG C, GENG Q, *et al.* Adsorption of hydrogen sulfide by amine-functionalized metal organic framework (MOF-199): An experimental and simulation study[J]. *Applied Surface Science*, 2019, 497: 143815.

[20] YANG Y J (杨永杰), LIU X (刘萱), YANG C (杨超), *et al.* Adsorption of hydrogen sulfide by polyethylenimine (PEI) supported by MOFs[J/OL]. *Journal of China Coal Society (煤炭学报)*: 1-11 [2023-09-04]. <https://doi.org/10.13225/j.cnki.jccs.2023.0351>. DOI:10.13225/j.cnki.jccs.2023.0351.

[21] AYYAGARI S, AL-HAIK M, REN Y, *et al.* Metal organic frameworks modification of carbon fiber composite interface[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2021, 224: 109197.