



UNIVERSIDAD AUTONOMA DEL ESTADO DE
MÉXICO FACULTAD DE QUÍMICA

Desulfuración de combustibles a través de redes metal-orgánicas bimetálicas

TESIS

MAESTRÍA EN CIENCIAS QUÍMICAS

Presenta

Valeria Armendáriz Cabral

Asesor

Dra. María Fernanda Ballesteros Rivas

Co-asesores

Dr. Víctor Varela Guerrero

Dr. Jorge Balmaseda Era

Toluca, Estado de México, 2023

Resumen

Los combustibles derivados del petróleo son una fuente de energía esencial en nuestra vida cotidiana. Sin embargo, tras la combustión, los compuestos azufrados presentes en el petróleo producen óxidos de azufre que son perjudiciales para la salud humana y el medio ambiente. Por lo tanto, la desulfuración de combustibles es crucial para disminuir el daño ambiental. Las redes metal-orgánicas, son una clase de materiales altamente porosos que se han utilizado recientemente como catalizadores y adsorbentes en la eliminación de compuestos azufrados. Es importante mencionar que la incorporación de un segundo metal en las redes metal-orgánicas puede crear materiales bimetalicos con propiedades deseables únicas en la desulfuración de combustibles. En el presente escrito, se busca proporcionar una visión general de las redes metal-orgánicas bimetalicas y los materiales basados en las redes metal-orgánicas bimetalicas en los procesos de hidrodeshulfuración, desulfuración oxidativa, desulfuración pervaporativa y desulfuración por adsorción. Además, este trabajo pretende hacer una evaluación comparativa de la atracción que ejercen diferentes metales sobre el dibenzotiofeno usando la teoría funcional de la densidad. Con esto se pretende sentar las bases teoricas para ayudar en el diseño y desarrollo de materiales metal-orgánicos usados en la desulfuración de combustibles.

Summary

Petroleum-derived fuels are an essential source of energy in our daily lives. However, upon combustion, the sulfur compounds present in oil produce sulfur oxides that are harmful to human health and the environment. Therefore, the desulfurization of fuels is crucial to reduce environmental damage. Metal-organic

frameworks are a class of highly porous materials that have recently been used as catalysts and adsorbents in the removal of sulfur compounds. It is important to mention that the incorporation of a second metal in metal-organic networks can create bimetallic materials with unique desirable properties in the desulfurization of fuels. In this document, we seek to provide an overview of metal-organic networks and materials based on bimetallic metal-organic networks in hydrodesulfurization, oxidative desulfurization, pervaporative desulfurization, and adsorptive desulfurization processes. In addition, this work aims to compare the attraction between a series of metals in a node of MOF and dibenzothiophene using density functional theory. All of this is with the purpose of establishing the theoretical bases for the design and development of organic materials used in fuel desulfurization.

Contenidos

1. Introducción	7
2. Antecedentes	8
2.1 Compuestos bimetálicos en procesos de desulfuración	10
2.2 Redes metal-orgánicos (MOF) bimetálicas	13
2.3 El uso de los MOFs en la desulfuración de combustibles.....	15
2.3.1 El uso de los MOFs en la hidrodesulfuración (HDS)	16
2.3.2 El uso de los MOFs en la desulfuración oxidativa (ODS).....	16
2.3.3. El uso de los MOFs en la desulfuración por adsorción (ADS).....	17
2.3.4 Desulfuración pervaporativa (PVDS)	21
2.4 Modelado molecular de compuestos organometálicos y el dibenzotiofeno .	22
3. Hipótesis y objetivos	23
3.1 Hipótesis	23
3.2 Objetivo general.....	23
3.2.1 Objetivos específicos	23
4. Descripción metodológica	24
4.1 Revisión literaria	24
4.2 Modelado molecular.....	25
5. Resultados	28
5.1 El uso de MOF bimetálicos en la desulfuración de combustibles	28
5.1.1 El uso de MOFs bimetálicos en la hidrodesulfuración (HDS).....	28
5.1.2. Uso de MOF bimetálicos en la desulfuración oxidativa (ODS)	29
5.1.4. MOFs bimetálicos en desulfuración por adsorción (ADS)	36
5.1.5 MOFs bimetálicos en la PVDS	52
5.2 Resultados experimentales.....	55
6. Discusión	59
6.1. Discusión de resultados del basados en la literatura recopilada	59
6.1. Discusión de resultados del basados el modelado molecular	60
7. Conclusiones	62
8. Referencias	64

Abreviaturas

ADS = Desulfuración por adsorción

ODS = Desulfuración oxidativa

PVDS = Desulfuración pervaporativa

HDS = Hidrodesulfuración

COA = Compuesto orgánicos azufrados

BT = Benzotiofeno

DBT = Dibenzotiofeno

MDBT = 4,6-dimetildibenzotiofeno

HTA = auto-reducción de alta temperatura

FOM = Figura de mérito

AC= carbón activado

NP = nanopartículas

ALD = deposición de la capa atómica

TAA = tioacetamida

ZIF = red de imidazol zeolítico

TBHP = hidroperóxido de ter-butilo

CUS = Sitios abiertos de metal abierto insaturados coordinados

UiO = Universidad de Oslo

POD = desulfuración por fotooxidación

TMU = Universidad Tarbiat Modares

DBTO = Dibenzotiofeno,5-óxido

DBTO₂ = dibenzotiofeno 5,5-dióxido

DMF = Dimetilformaldehído

VRS = Estrategia de reducción de vapor

HKUST = Universidad de Ciencia y Tecnología de Hong Kong

GO = óxido de grafeno

MMOF = MOFs multimetálicos

H₃BTC=1,3,5-bencenotricarboxilato

DMA = N, N-dimetilacetamida

BTC = benceno-1,3,5-tricarboxilato

H₂BDC = 1,2-bencenodicarboxilato

IND = indol

HMeIM = 1-metilimidazol

CPO = Polímero de coordinación de Oslo

PAA = ácido poliacrílico

DMDS = disulfuro de dimetilo

APT = attapulgita

UGO = nanoláminas de óxido de grafeno

1. Introducción

A pesar de la transición a fuentes de energía renovables, el petróleo sigue siendo la principal fuente de energía a nivel mundial [1]. Sin embargo, su uso se ha relacionado con problemas ambientales y de salud. Por ejemplo, cuando los productos de la combustión de petróleo llegan a la atmósfera, estos reaccionan para formar óxidos de azufre y producir lluvia ácida [2,3]. La remoción de los compuestos azufrados aromáticos para producir combustibles con bajo contenido de azufre, especialmente presentes en diésel y keroseno, puede resultar complicada. Esto se debe a que los métodos que comúnmente se usan en desulfuración no están diseñados para remover compuestos aromáticos azufrados. Ante esta situación es necesario buscar métodos novedosos que puedan ayudar a reducir el azufre en combustibles como el diésel, la gasolina y el keroseno.

Las redes metal-orgánicas (MOFs, por sus siglas en inglés) son una alternativa prometedora de materiales auxiliares en el proceso de desulfuración. Los MOFs son una familia de materiales porosos construidos a través del ensamblaje de nodos inorgánicos y enlazadores orgánicos que forman redes periódicas. Los nodos inorgánicos consisten en grupos de iones unidos al menos a otro ion a través de enlaces no metálicos (comúnmente enlaces oxo y carboxilatos).

Hasta el momento se han reportado un número considerable de MOFs bimetálicos y sistemas bimetálicos basados en MOFs aplicados en la remoción de compuestos azufrados del combustible. Sin embargo, no existe algún documento reportado que sintetice, contraste y analice toda esta información. Por ello, el presente documento, que se divide en dos partes, pretende sentar bases teóricas

sobre la remoción de derivados del tiofeno en combustibles usando MOFs bimetalicos. En la primera parte se pretende lograr una revisión y evaluación sistemática de los MOFs y sus derivados bimetalicos usados en los procesos de hidrodesulfuración (HDS, por sus siglas en inglés), desulfuración pervaporativa (PVDS, por sus siglas en inglés), desulfuración oxidativa (ODS, por sus siglas en inglés) y desulfuración por adsorción (ADS, por sus siglas en inglés).

En la segunda parte de este proyecto se pretende calcular las energías de enlace entre el nodo metálico de un MOF estándar (HKUST-1) con un centro metálico intercambiado y el dibenzotiofeno. Para el intercambio del metal del MOF se usarán metales que han tenido éxito en ADS en los MOFs. Con esto se tiene como objetivo conocer más a fondo como el uso de diferentes metales en los MOFs puede afectar la interacción en el proceso de desulfuración. La investigación busca que la síntesis y el análisis de esta información pueda ser útil a grupos de investigación que trabajan en el desarrollo de compuestos metal-orgánicos para la desulfuración de combustibles.

2. Antecedentes

A nivel internacional se han llevado a cabo acuerdos para reducir el contenido de azufre en los combustibles fósiles. Por ejemplo, en la unión europea, el diésel y la gasolina se han limitado a 10 ppm de azufre desde 2009 (para vehículos de carretera) y 2011 (vehículos que no son de carretera) [4]. En México se ha iniciado esta transición hacia diésel de ultra bajo contenido en azufre (DUBA). Actualmente la norma oficial mexicana NOM-016-CRE-2016 establece que debe existir un adecuado abastecimiento de este combustible en el país [5].

Sin embargo, esta regulación ha enfrentado el reto de la baja disponibilidad del diésel DUBA del cual al menos el 70% es importado [6].

A medida que las regulaciones para restringir el contenido de azufre en los combustibles a base de petróleo son cada vez más rigurosas, la necesidad de métodos eficientes de desulfuración se vuelve de mayor importancia. Los compuestos orgánicos azufrados (COA) son abundantes en algunos combustibles fósiles y por lo general son difíciles de eliminar. Por ejemplo, los principales componentes azufrados en el diésel y el keroseno son el dibenzotiofeno (DBT), el 4-metildibenzotiofeno (MDBT) y el 4,6- dimetildibenzotiofeno (DMDBT) [7].

Existen 2 principales mecanismos para la remoción de azufre. El primero consiste en adsorber los compuestos azufrados. El segundo en la transformación de los compuestos azufrados en compuestos que se puedan separar del combustible fácilmente. Entre los procesos de adsorción selectiva destacan la ADS y la PVDS. Mientras que en los procesos de transformación los compuestos metálicos suelen usarse como catalizadores en la HDS y la ODS.

Desafortunadamente, los tiofenos son moléculas relativamente inertes ya que su átomo de azufre es un donador muy débil. Esto dificulta llevar a cabo las reacciones de desulfuración. Aunado a lo anterior, los sustituyentes orto pueden hacer que los derivados del tiofeno sean aún menos reactivos porque dificultan estéricamente las interacciones con el azufre. Para superar esta falta de reactividad, se utilizan uno o varios metales para facilitar la transferencia de electrones entre el oxidante y el átomo de azufre en las reacción de HDS y ODS [8,9] En el caso de la ADS y la PVDS, materiales que cuenten con una gran área superficial son deseados

ya que favorecen una adecuada dispersión de los metales pudiendo generar un gran número de interacciones favorables.

2.1 Compuestos bimetálicos en procesos de desulfuración

Los compuestos bimetálicos han mejorado con éxito las reacciones de desulfuración en comparación a los compuestos monometálicos. Por ejemplos, los metales más utilizados en HDS son Mo y W, estos comúnmente se combinan con Co y Ni [10]. Estos metales generalmente se apoyan en la alúmina para lograr una mayor dispersión y estabilidad mecánica. Este apoyo aumenta su actividad catalítica en un 80-90% [11,12]. Compuestos bimetálicos adicionales con Pd [13], Ru, Re, Zn, Fe y Au [14,15] también han sido ampliamente estudiados debido a sus propiedades deseables [16–18]. Por ejemplo, Li et al. (2017) utilizaron Zn para promover la actividad catalítica del FeS [19]. En comparación con una mezcla física de sulfuros de hierro y zinc, el FeZnS aumentó la conversión de DBT 9,2 veces (Figura 1).

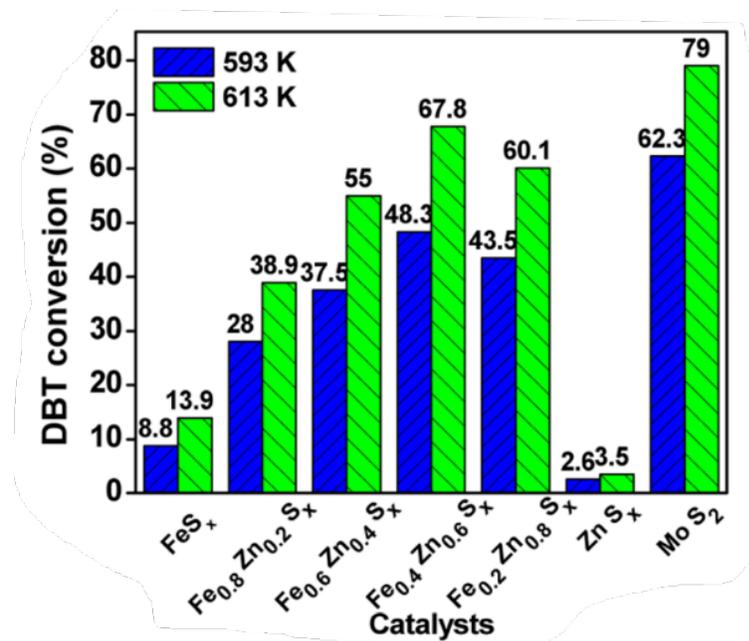


Figura 1. Mejora de la actividad catalítica en hidrodesulfuración tras la adición de un segundo metal. Catalizadores Fe-Zn para hidrodesulfuración de DBT [19].

En la ODS, los óxidos metálicos catalizan la reacción promoviendo la generación de especies reactivas de oxígeno. Comúnmente los catalizadores bimetalicos utilizan el primer metal como catalizador (generalmente Mo o W) y el segundo como promotor (generalmente Co o Ni) [10,20]. Wang et al. (2003) estudiaron la variación de la actividad de ODS bajo diferentes óxidos metálicos utilizados como catalizadores y encontraron que el MoO₃/Al₂O₃ mostró la mayor actividad [21]. Además, se ha demostrado que la adición de W y Ti al MoO₃/Al₂O₃ aumenta significativamente la selectividad hacia los compuestos a base de tiofeno (Figura 2) [22,23]. En particular, los óxidos bimetalicos Ce-Mo-O y Co-Mo-O demuestran una mayor actividad catalítica que los óxidos físicamente mezclados y monometálicos [24].

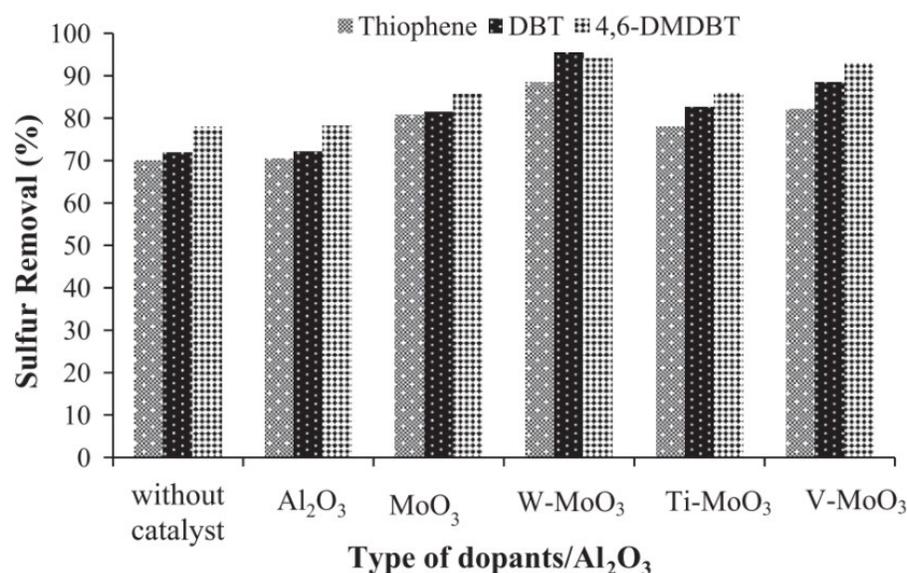


Figura 2. Mejora de la actividad catalítica en la desulfuración oxidativa tras la adición de un segundo metal. Oxidación de diésel sobre óxidos de MoO_3 monometálicos y bimetálicos [22].

En la ADS, los metales son especialmente útiles para promover la selectividad hacia los compuestos a base de tiofeno. La adición de un segundo metal también es una estrategia valiosa para crear materiales que mejoren la ADS. Por ejemplo, Saleh (2017) informó que el carbón activado (CA) cargado con cobalto y cobre (CoCu/AC) mostró una desulfuración por adsorción simultánea mejorada (Figura 3) [25]. En otro estudio, Lee et al. (2020) sintetizaron el material mesoporoso Y zeolita (CuCeSAY) que exhibió una capacidad de adsorción para 4,6-DMDBT de 200 mL/g de combustible modelo (Figura 3) [26]. Los autores de ambos materiales, CoCu/AC y CuCeSAY, concluyen que la cooperación entre metales

mejora la capacidad de adsorción de los materiales.

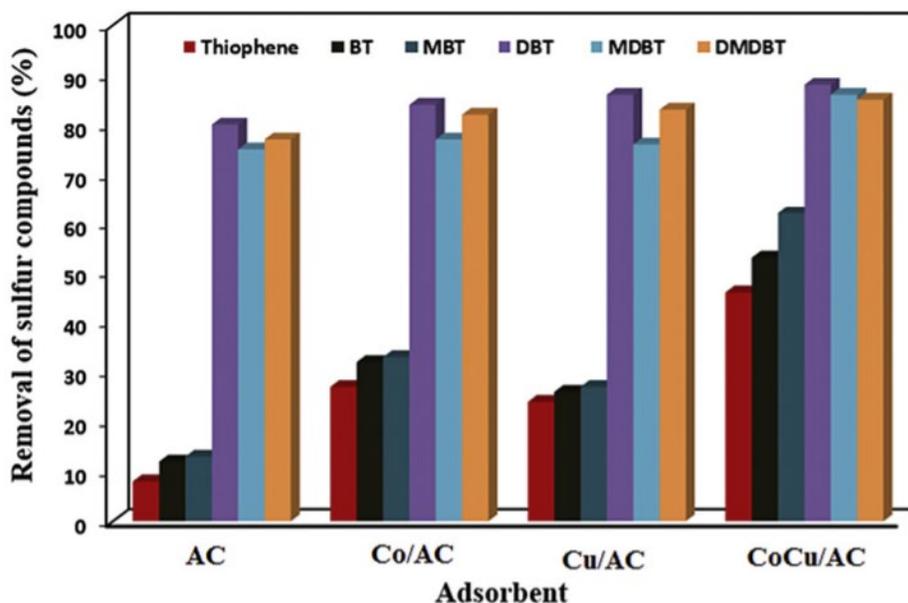


Figura 3. Mejora de la desulfuración por adsorción con la adición de un segundo metal. Adsorción simultánea de compuestos refractarios de azufre sobre nanopartículas bimetálicas (CoCu) cargadas sobre carbón activado [25].

2.2 Redes metal-orgánicas (MOF) bimetálicas

Los MOFs son una familia de materiales porosos construidos a través del ensamblaje de grupos de metales y ligantes orgánicos. Estos materiales tienen una enorme superficie interna debido a su estructura hueca. En comparación con otros materiales porosos, los MOFs tienen una diversidad estructural única debido a su porosidad sintonizable, estructuras de poros homogéneas y versatilidad en funcionalidad química y tamaño de partícula [27–29]. Una estrategia para mejorar aún más las propiedades de adsorción catalítica y selectiva de los MOFs es crear MOFs bimetálicos. Estos MOFs se pueden construir incorporando un segundo ion metálico dentro del nodo inorgánico de la red [30,31]. Los MOFs bimetálicos pueden tener estructuras de core-shell o de solución sólida dependiendo de la distribución

de iones metálicos (Figura 4) [32]. En solución sólida, los MOFs bimetálicos muestran distribuciones homogéneas o deslocalizadas de metales en todo el cristal. En los MOFs bimetálicos de core-shell, la cubierta es químicamente distinta del núcleo.

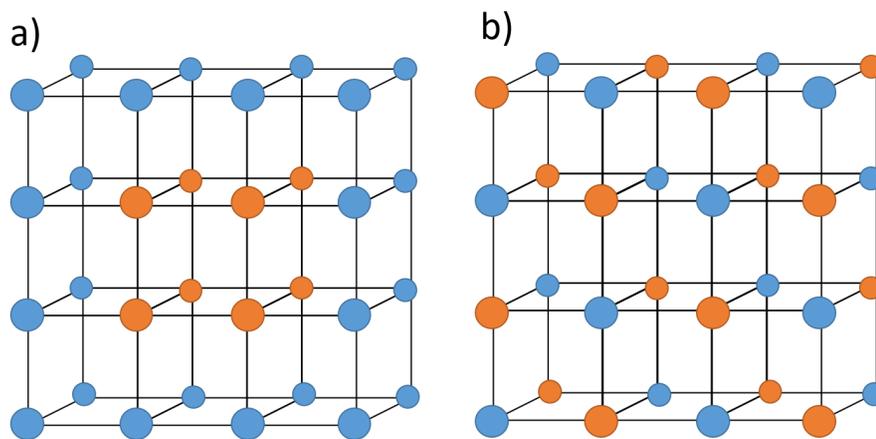


Figura 4. Representación gráfica de a) MOF bimetálico core-shell y b) MOF bimetálico de solución sólida

Los MOFs bimetálicos pueden tener nodos monometálicos de diferentes metales (Figura 5. a) y b)) en el mismo MOF o nodos metálicos mixtas (Figura. 5.c)). Estos compuestos pueden realizar dos procesos deseados en tándem o los dos metales pueden trabajar sinérgicamente para fabricar el producto requerido [12]. Los sistemas bimetálicos basados en MOFs pueden consistir en complejos metálicos, iones metálicos y nanopartículas metálicas inmovilizadas en los ligantes [33–36], nodos metálicos [36,37] o soportados en los poros de los MOFs [38–40]. Estos sistemas también son una forma valiosa de mejorar las propiedades catalíticas y de adsorción. Las proporciones de las especies activas recién incorporadas pueden ser controladas, lo que permite ajustar las propiedades fisicoquímicas de los MOFs [41,42]. Existen muchas estrategias para construir MOF

bimetálicos y sistemas basados en MOF, como síntesis solvotérmica, síntesis directa y procesos de intercambio iónico de metales post-sintéticos que se han revisado recientemente [41,43].

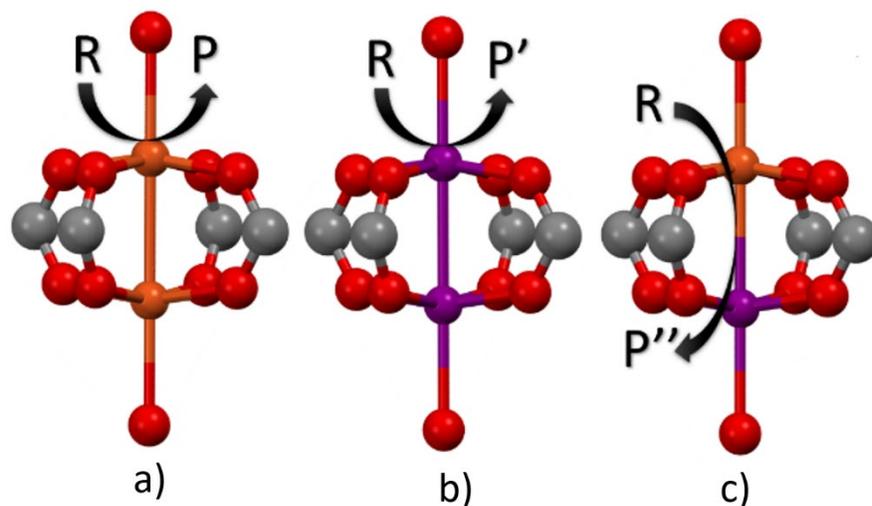


Figura 5. monometálico (A and B) and bimetallic inorganic nodes (C).

2.3 El uso de los MOFs en la desulfuración de combustibles

Los catalizadores MOF bimetálicos han demostrado una mayor actividad catalítica que los MOF monometálicos en diferentes reacciones [44,45]. La sustitución parcial de metales en los MOF bimetálicos, por ejemplo, puede dar como resultado una transferencia de carga de metal a metal mejorada en la fotocatalisis, lo que provoca una actividad catalítica mejorada. [46]. Los MOF bimetálicos pueden ser útiles en procesos catalíticos en tándem. Mitchell et al. (2017) encontraron que el MOF bimetálico MIL-100 (Sc, Fe) puede catalizar un proceso en tándem que comprende la desacetilización seguida de la oxidación del alcohol. [47]. En este MOF, los sitios ácidos Sc^{3+} Lewis catalizan el proceso de desacetilización, mientras que los sitios Fe^{3+} catalizan la reacción de oxidación.

2.3.1 El uso de los MOFs en la hidrodesulfuración (HDS)

La HDS es la tecnología más utilizada para eliminar el azufre orgánico del petróleo. En la HDS, los COA se hidrogenan para formar H_2S . El proceso generalmente requiere el uso de hidrógeno, temperaturas elevadas (250-400 °C) y altas presiones (30 y 120 bar) [10]. La eliminación de grandes COA puede llegar a ser especialmente difícil y costosa. Por esto el uso de un catalizador es esencial para lograr un proceso rentable. Una alternativa a los catalizadores comunes son los catalizadores a base de MOFs. Los MOFs pueden servir como base para aumentar la dispersión de metales usados en la HDS [57].

2.3.2 El uso de los MOFs en la desulfuración oxidativa (ODS)

La ODS es un método efectivo de dos pasos para eliminar los COA del combustible, y producir diésel y keroseno de ultra bajo contenido en azufre. Como se ilustra en la Figura 6, la ODS se lleva a cabo en dos pasos principales. El primer paso es la oxidación de los COA en el combustible a sulfóxidos y sulfonas utilizando peróxidos (H_2O_2 , TBHP) como oxidantes y catalizadores [20]. El segundo paso implica la separación de sulfonas a través de la destilación térmica, la adsorción o la extracción [11].

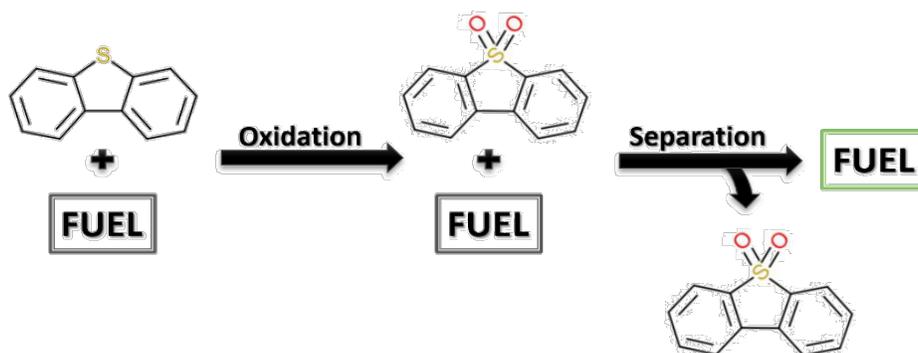


Figura 6. Principales pasos en la ODS.

Los MOF se han estudiado intensamente como catalizadores oxidativos y soportes de catalizadores [42,48,49]. Cuando los MOFs se usan como catalizadores, los sitios metálicos insaturados (CUS, por sus siglas en inglés) coordinados dentro de los MOF pueden actuar como ácidos de Lewis. Estos interactúan con el oxidante para crear especies intermedias de metal-oxígeno, que forman superóxidos y radicales hidroxilos. Estos radicales oxidan a los sulfuros a través del ataque nucleófilo formando sulfóxidos o sulfonas [49]. Por otra lado, los MOF no reactivos pueden ser útiles como soportes para especies catalíticamente activas [46].

2.3.3. El uso de los MOFs en la desulfuración por adsorción (ADS)

Los MOFs y los materiales a base de MOFs han mostrado una notable capacidad de adsorción debido a su enorme estructura porosa, alta densidad de sitios metálicos y gran área superficial [51]. En particular, los MOFs diseñados con ligantes, metales y una arquitectura porosa que mejoran la selectividad en la quimisorción y la fisorción son deseables para la desulfuración por adsorción (ADS) y la desulfuración pervaporativa (PVDS). Estos MOF pueden aprovechar las interacciones fisicoquímicas entre los compuestos a base de tiofeno y los metales para crear métodos fáciles de operar, de bajo costo y altamente selectivos [48].

Para la absorción selectiva utilizando MOFs, las interacciones más prevalentes son: las interacciones π - π [49–51], ácido-base [55,56] y por puente de hidrógeno [57,58], y además la formación de complejos π [59]. Entre todas estas, las interacciones ácido-base son el tipo más fuerte. Los sitios de coordinación insaturados (CUS, por sus siglas en inglés) en los MOFs son cruciales para formar

la interacción ácido-base. Los CUS se forman cuando se eliminan las moléculas de disolvente (generalmente H₂O o DMF) o el ligante se elimina del átomo metálico central [60,61]. Las moléculas con un par solitario de electrones, bases de Lewis, pueden formar enlaces de coordinación con CUS, que se consideran ácidos de Lewis. De acuerdo con la teoría de ácidos y bases duros y blandas, los derivados del tiofeno pueden exhibir un carácter básico. Por lo tanto, el CUS metálico de los MOF puede interactuar con compuestos a base de tiofeno a través de la interacción ácido-base (Figura 7).

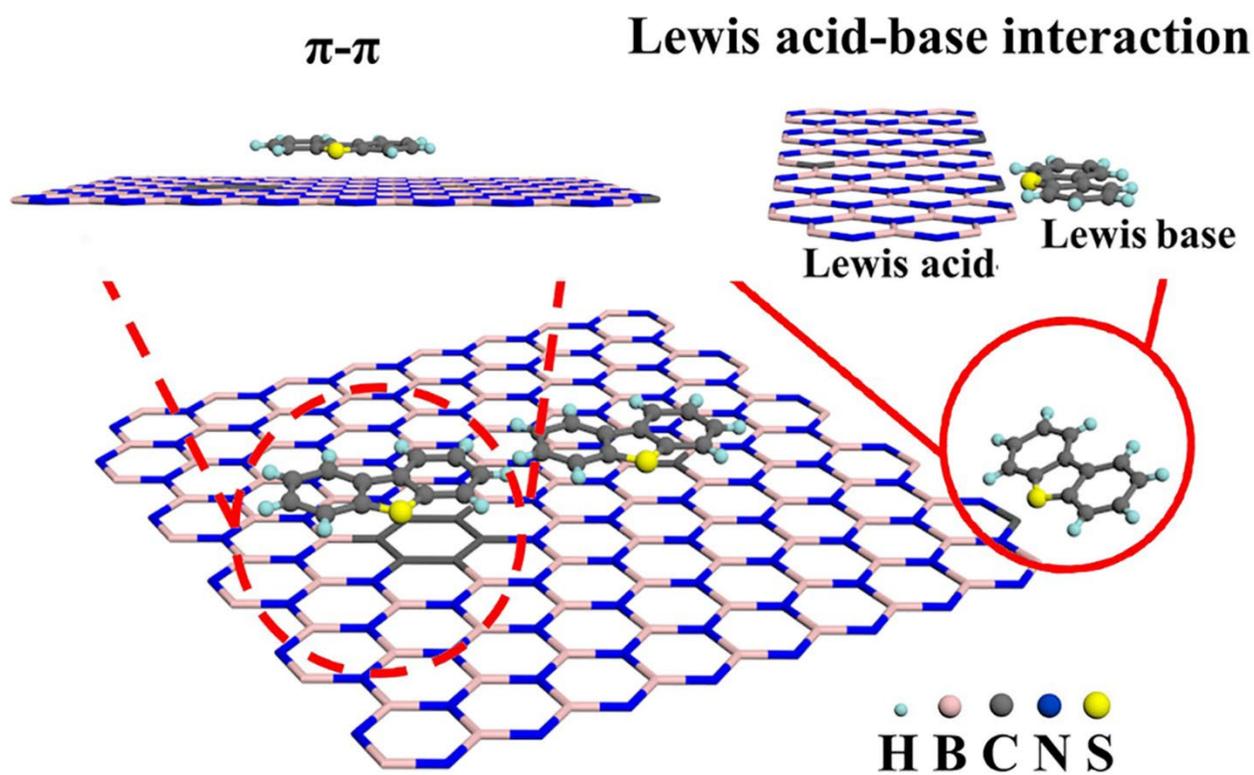


Figura 7. Representación gráfica de la interacción entre DBT y el aerogel ternario híbrido de nitruro de carbono de boro. Apilamiento Π - π , interacciones entre los grupos aromáticos del adsorbato y el adsorbente (izquierda). Interacción ácido-

base, se forma un enlace covalente entre el átomo de azufre y el sitio insaturado coordinado (derecha). [62]

Los iones de metales de transición con orbitales s externos vacíos, como Cu(I), Ag(I), Zn(II), Pd(II), Ni(II) y Pt(II) son activos en el proceso de formación de complejos π [48]. Típicamente, la formación de complejos π ocurre a través de enlaces duales entre un átomo de metal y una nube de electrones π . Una de las interacciones ocurre a través de la superposición entre los orbitales π moleculares de los grupos aromáticos del MOF con el orbital S más externo vacante del metal. Esta interacción se conoce como el componente σ y ocurre solo entre orbitales de enlace. La otra interacción se conoce como el componente π . En esta interacción, se produce una retrodonación de electrones desde los orbitales atómicos d del metal a los orbitales de antienlace vacantes π^* del adsorbato (Figura 8). Dado que las moléculas adsorbidas pueden desorberse fácilmente a través de tratamientos químicos o térmicos, la formación de complejos π es útil para aplicaciones relacionadas con la separación/adsorción [59].

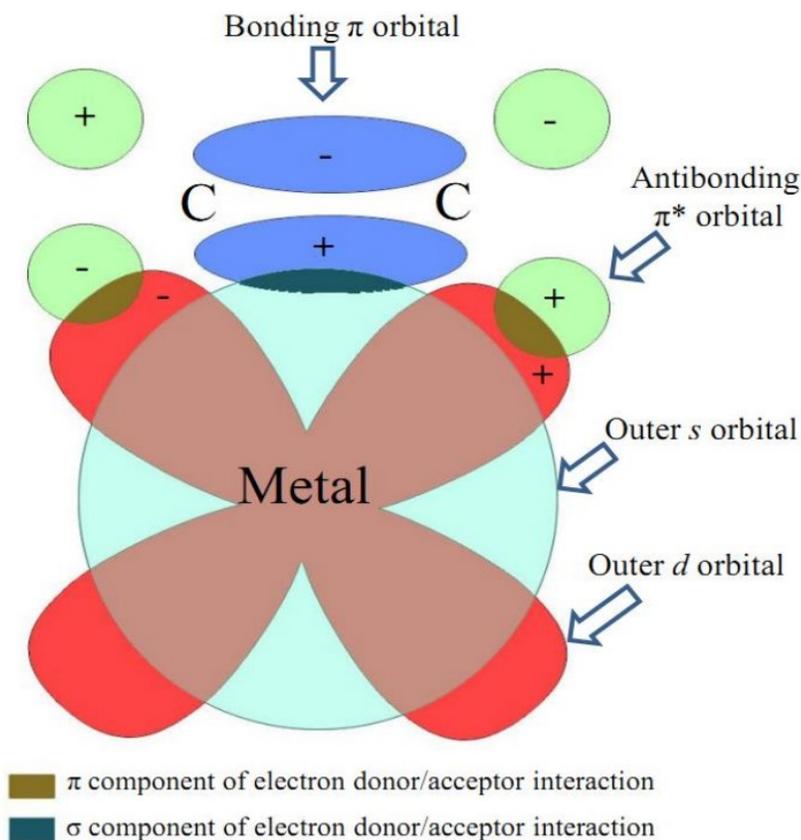


Figura 8. Dewar-Chatt model of π -complex formation between an olefin and a metal [59].

Varios materiales como los carbonos dopados con N, las zeolitas y la sílice se han estudiado como adsorbentes en ADS [63–66]. Los materiales que contienen Cu^+ han atraído mucho interés en una variedad de aplicaciones debido a su versatilidad, no toxicidad y bajo costo. Sin embargo, las especies de Cu^+ se oxidan fácilmente a Cu^{2+} , y el Cu^{2+} se reduce fácilmente a Cu^0 [67]. Por lo tanto, lograr el estado de oxidación activa del cobre, Cu^+ , puede ser un desafío. Se han reportado diferentes técnicas para incorporar con éxito el cobre para compuestos a base de tiofeno [59,68–70]. Esas modificaciones mejoraron la formación de complejos π entre los COA aromáticos y los MOFs.

Otras fuerzas importantes que contribuye a la ADS son el enlace de hidrógeno y el apilamiento π - π . Los átomos de H en el MOF pueden formar un enlace de por puente de hidrógeno con el átomo de azufre en el tiofeno [71]. Sin embargo, el hidrógeno podría atraer otras moléculas parcialmente negativas en lugar del adsorbato. Del mismo modo, el apilamiento π - π , que es una interacción débil que ocurre entre los grupos aromáticos ricos en electrones y pobres en electrones en los compuestos, tiene una baja selectividad. En el proceso de ADS mediado por MOFs, el apilamiento π - π puede ocurrir entre el anillo aromático de los ligandos del MOF y un COA (Fig. 6) [72–74]. Otros factores importantes para considerar para describir la capacidad de absorción de los COA son la forma y el tamaño de poro. Si los COA tienen un tamaño similar o menor que el diámetro de poro del MOF, el impedimento estérico conduce a una mayor resistencia a la adsorción [75]

2.3.4 Desulfuración pervaporativa (PVDS)

PVDS ha ganado cada vez más atención recientemente debido a su sistema operativo de bajo costo, facilidad de manipulaciones y escalamiento, y selectividad superior hacia el tiofeno sobre las olefinas. Aunado a esto, la PVDS se considera una técnica verde porque no requiere H_2 [76]. Aunque la PVDS se puede usar sola, las técnicas combinadas con membranas para la eliminación del azufre de gasolina se han utilizado comercialmente [77]. En la PVDS, la alimentación líquida se vaporiza parcialmente y los compuestos aromáticos pasan a través de una membrana gracias a la permeación selectiva. Luego, los CAA se colectan (Figura 9).

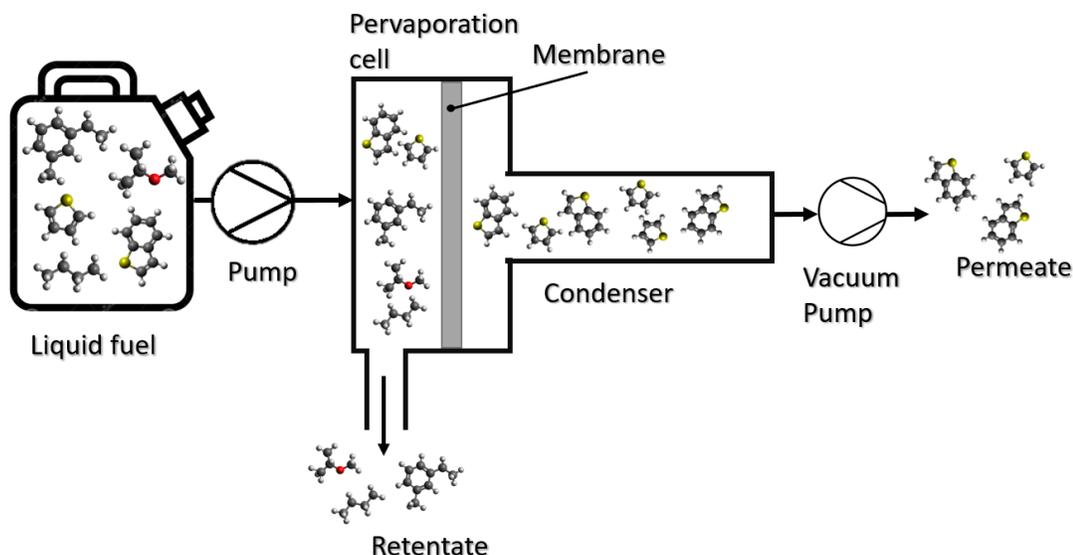


Figura 9. Diagrama del proceso de pervaporación. El combustible líquido se bombea a la celda de pervaporación donde el líquido se vaporiza parcialmente. Una bomba de vacío ayuda a pasar las especies permeables a través de la membrana selectiva donde las especie azufradas pueden condensarse y recolectarse. Las especies que no atraviesan la membrana (retenido) también se recolectan.

Hasta el momento el uso de los MOFs en la desulfuración pervaporativa es bastante limitado por lo que se refiere al lector a la sección 6.1.5 para más información.

2.4 Modelado molecular de compuestos organometálicos y el dibenzotiofeno

La literatura sugiere que los metales de transición con orbitales s externos vacíos, como metales Cu(I), Ag(I), Zn(II), Pd(II), Ni(II) y Pt(II) son activos en la desulfuración de combustibles [52,71,78]. Previamente se ha estudiado la interacción entre compuestos azufrados y metales de transición usando la teoría funcional de la densidad (DFT, por siglas en inglés) [79–83]. En uno de los estudios más completos se realizó un cribado computacional entre superficies de diversos

metales de transición y el tiofeno encontrando que las capacidades de adsorción del tiofeno siguieron el orden: Cr > Mo > Co ≈ Ni > Cu > Au ≈ Ag.[82] En otro estudio Wu et al. modelaron la interacción entre el dibenzotiofeno y el nodo del HKUST-1.[83] Ellos encontraron que el DBT se adsorbe en el sitio del metal Cu formando ángulos de inclinación que sugieren que tanto el sistema π conjugado como el par de electrones solitarios en el átomo de azufre contribuyen a la adsorción de compuestos tiofénicos sobre los sitios metálicos [83].

3. Hipótesis y objetivos

3.1 Hipótesis

El uso de dos metales en los MOFs incrementa su actividad catalítica o de adsorción en procesos de desulfuración de combustibles

3.2 Objetivo general

Proporcionar una base teórica sobre el uso de los MOFs bimetálicos en la desulfuración de combustibles

3.2.1 Objetivos específicos

- Recopilar, analizar y sintetizar la literatura existente a enero de 2022 relacionada a los MOFs bimetálicos utilizados en desulfuración
- Comparar los MOFs bimetálicos utilizados en desulfuración en base a su capacidad catalítica y de absorción
- Comparar las interacciones entre los metales que han sido utilizados en la desulfuración en MOFs bimetálicos y el dibenzotiofeno usando la teoría funcional de la densidad

4. Descripción metodológica

4.1 Revisión literaria

Se realizó una búsqueda y revisión sistemática en la literatura mediante la aplicación de la metodología de Search, Appraisal, Synthesis y Analysis (SALSA). Según Grant et al. (2009), una búsqueda y revisión sistemáticas consisten en un proceso de búsqueda exhaustivo y una revisión crítica que da como resultado una «síntesis de la mejor evidencia» [84].

- ✓ El primer paso de la metodología SALSA es la búsqueda (Search) de la literatura relevante. Se buscó en Google Scholar and scopus. Se buscaron las palabras clave: “Metal-organic framework” “bimetallic” “adsorptive desulfurization” OR “oxidative desulfurization” OR “hydrodesulfurization” OR “pervaporative desulfurization”. Se ordenó la búsqueda por relevancia y los primeros 100 resultados se analizaron, cuando los resultados siguieron siendo relevantes se alargó la búsqueda.
- ✓ El segundo paso, la evaluación (Appraisal), implica valorar si los resultados de búsqueda cumplen con los criterios de inclusión y exclusión. Se tomó como referencia la definición de MOF bimetalico para seleccionar los MOFs que pasaron a la siguiente etapa [51]. Se seleccionaron también materiales bimetalicos, contruidos a partir de MOFs, que no han sido extensivamente revisados con anterioridad. Para identificar el mayor número de artículos acordes al tema, se agregó el paso de «bola de nieve» a la metodología de SALSA [84]. El enfoque de esta tecnica implica el uso de referencias y citas de artículos para identificar la literatura más relevante.

- ✓ Luego, se realizó la etapa de síntesis (Synthesis). Las publicaciones identificadas fueron leídas y sintetizadas con énfasis en el desempeño e innovación del material. Los artículos se clasificaron en función del tipo de método de desulfuración propuesto. Así mismo se realizaron tablas que resumen la información relevante de los catalizadores y adsorbentes.
- ✓ Finalmente, para el último paso, el análisis (Analysis), toda la información recopilada se usó para conocer lo que se sabe, recomendaciones para la práctica, lo que sigue siendo una incógnita y las recomendaciones para futuras investigaciones respecto al uso de MOFs bimetálicos en desulfuración.

4.2 Modelado molecular

Se realizó el cálculo de la energía de enlace entre un fragmento del MOF HKUST-1 con diferentes cationes (Co^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} y Cr^{2+}) reportados en la literatura y el dibenzotiofeno. Las estructuras se obtuvieron de la base de datos de Cambridge Crystallographic Data Centre. Para realizar este experimento se utilizó el software Gaussian 09 [85] y el visualizador Gaussview 16 [86]. Es importante notar que se colocaron grupos metilo para mantener la hibridación del nodo (Figura 10).

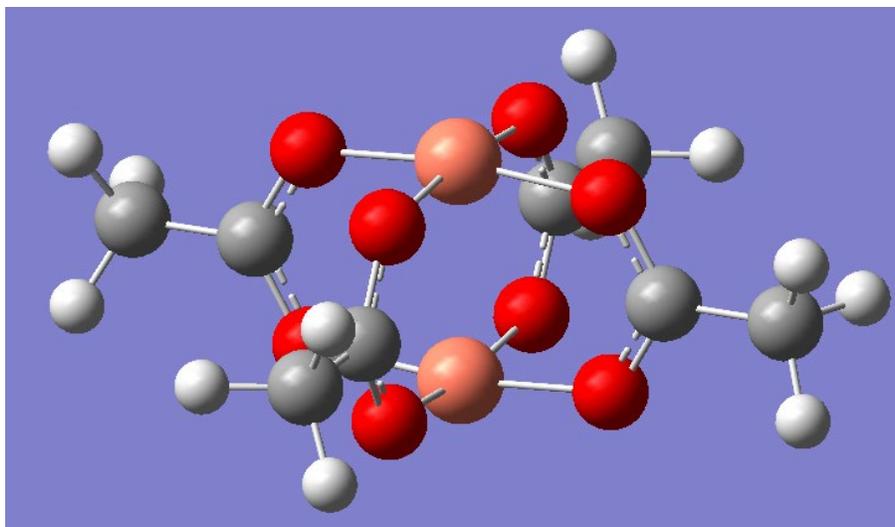


Figura 10. Nodo del dibenzotiofeno con grupos metilo

Primero se optimizaron el DBT y el fragmento del HKUST-1 por separado. Se congelaron todos los átomos a excepción de uno de los metales del nodo (Figura 11). El dibenzotiofeno no fue congelado.

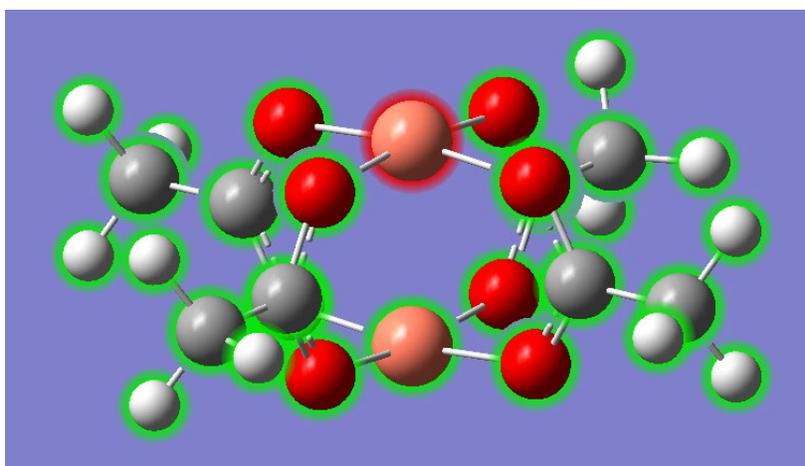


Figura 11. Fragmento del HKUST-1. Los átomos resaltados en verde indican que esos han sido congelados. El átomo resaltado en rojo indica que este no ha sido congelado.

Después de optimizar los fragmentos por separado, se optimizaron los fragmentos del nodo y DBT tomando una distancia inicial de 4 Å y un ángulo de inclinación de aproximadamente 45° respecto a la alineación de los metales. Esta posición se tomó como referencia de modelos reportados en la literatura.[83] (Figura 12).

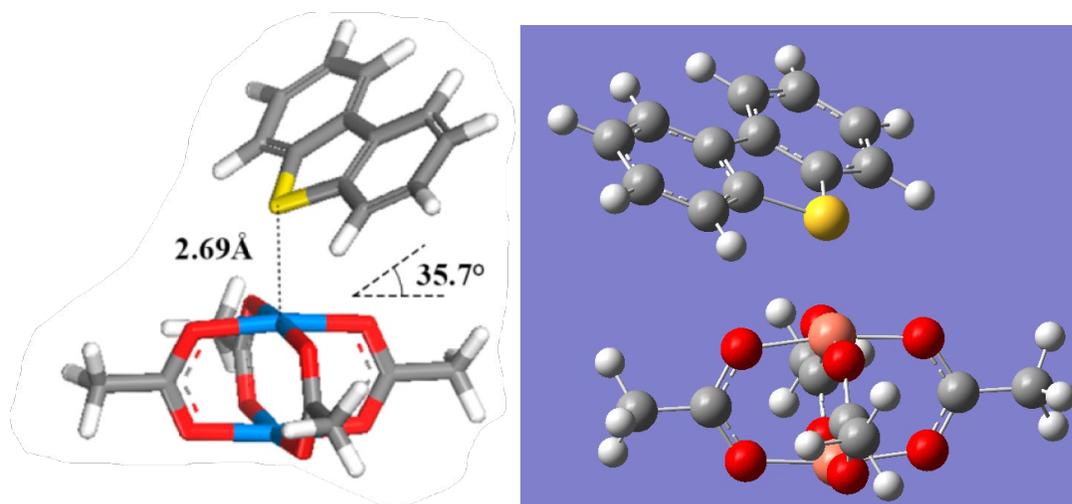


Figura 12. Posición inicial del dibenzotiofeno respecto al fragmentos de HKUST-1. Estructura modelada por Wu et al.[83] (izquierda). Estructura inicial con la que se trabajó en este proyecto (derecha).

Para la optimización se utilizó el funcional híbrido B3LYP [87–89]. Los conjuntos de base usados fueron el LANL2DZ [90] para metales y 6-311G**[91] para no metales. Para tener en cuenta adecuadamente los efectos de correlación de electrones de largo alcance se utilizó la corrección de dispersión de Grimme con Becke-Johnson Damping (D3-BJ). Para el cálculo de energías se utilizó el conjunto de base CRENBL [92] para los metales y el conjunto de base 6-311G**[91] para los no metales. De igual manera se usó la corrección por dispersión D3-BJ. Para asegurarnos de la estabilidad del compuesto se realizó una estabilización usando

las keywords stab+opt y guess=mix. Para obtener la energía de enlace se utilizó la formula.

$$E_{\text{Enlace}} = E_{\text{complejo-opt}} - (E_{\text{Anfitrión-opt}} + E_{\text{Huesped-opt}})$$

5. Resultados

5.1 El uso de MOF bimetálicos en la desulfuración de combustibles

En esta sección se describen brevemente los MOF bimetálicos y los materiales a base de MOF que se han utilizado como catalizadores en la HDS y la ODS.

5.1.1 El uso de MOFs bimetálicos en la hidrodesulfuración (HDS)

Los sistemas bimetálicos compuestos por MOFs se han utilizado con éxito en la HDS. Larabi et al. (2012) insertaron $\text{Mo}(\text{CO})_6$ en fase gaseosa en los poros del Ni-MOF-74 para crear el MOF $\text{Ni}_2(\text{dhtp})\text{Mo}(\text{CO})_3$ [93]. El material duplicó la actividad de HDS del material a granel no soportado de referencia NiMoO_4 [$k(\text{HDS}) = 30$ vs. 14]. De manera interesante, este contenía alrededor de cuatro veces menos molibdeno en peso [$\text{wt}\%(\text{Mo}) = 10$ vs. 44]. La destacada actividad catalítica se atribuye al alto grado de dispersión de níquel y molibdeno. Recientemente, Yu et al. (2021) funcionalizaron selectivamente los nodos de NU-1000 con MoS a través de la deposición de capa atómica (ALD, por sus siglas en inglés) y llamaron a este nuevo material AIM-60 (60 ciclos de ALD) [94]. La tasa de conversión de DBT del AIM-60 fue del 86,7% a 250 °C y 3 MPa, una tasa mejor que la tradicional $\text{MoS}_2/\text{g-Al}_2\text{O}_3$ (8,6%) con la misma cantidad de MoS.

Los MOF pueden servir como base para crear materiales para la desulfuración [95]. Xie et al. (2019) doparon con Mo y vulcanizaron el ZIF-67(Co)

para formar poliedros huecos ($\text{MoS}_2\text{-Co}_3\text{S}_4$) [96]. Primero, se sintetizó el Mo-ZIF-67(Co). Luego, el MOF bimetalico fue vulcanizado por un proceso hidrotermal a 200 °C en una solución de tioacetamida (TAA) para formar la estructura hueca. En ausencia del ZIF-67, los productos $\text{MoS}_2\text{-Co}_3\text{S}_4$ eran nanopartículas irregulares en lugar de estructuras huecas. El aumento de la actividad catalítica de los poliedros huecos se atribuye a dos factores. El primero es que los MoS_2 y Co_3S_4 tienen una fuerte interacción sinérgica. Por lo tanto, las estructuras Co-Mo-S pueden reducir las energías de activación necesarias para la adsorción de H_2 . En segundo lugar, la estructura hueca de los poliedros tiene muchos sitios activos y una superficie amplia.

Hasta el momento, los MOFs reportados para HDS muestran estructuras que promueven la dispersión y estabilidad de los metales utilizados, aumentando su actividad catalítica. Sin embargo, la creación de estos materiales requiere procedimientos complejos. Aunque los materiales más complejos pueden lograr actividades de HDS más altas, esto pueden disminuir la asequibilidad, lo que hace que dificulte su transición hacia la industria.

5.1.2. Uso de MOF bimetalicos en la desulfuración oxidativa (ODS)

Se han reportado varios MOFs heterometalicos y materiales derivados de MOFs usados como catalizadores usados en la ODS. La incorporación de iones que forman compuestos con un fuerte potencial oxidativo ha mostrado resultados notables. A través de una modificación post-sintética, Ye et al. (2017) intercambiaron iones de Zr por iones de Ti en el UiO-66 (Zr) para mejorar su actividad catalítica [97]. Ellos sintetizaron 2 versiones de este MOF, una versión de

alta cristalinidad (UiO-66-H) y una cristalinidad regular (UiO-66-D). Estas contenían un 4,7% y 5,1% de Ti, respectivamente. Esta modificación aumentó en la actividad catalítica y la capacidad de transferencia de masa debido a la mayor porosidad y área de superficie. La eliminación de DBT aumentó de 58.6% a 91.3% en UiO-66-H y de 80.1% a 98.2% en UiO-66-D. La eliminación de DBTO₂ aumentó de 5.6% a 66.3% en UiO-66-H y de 50.7% a 91.7% en UiO-66-D después del intercambio iónico de Ti (Figura 13).

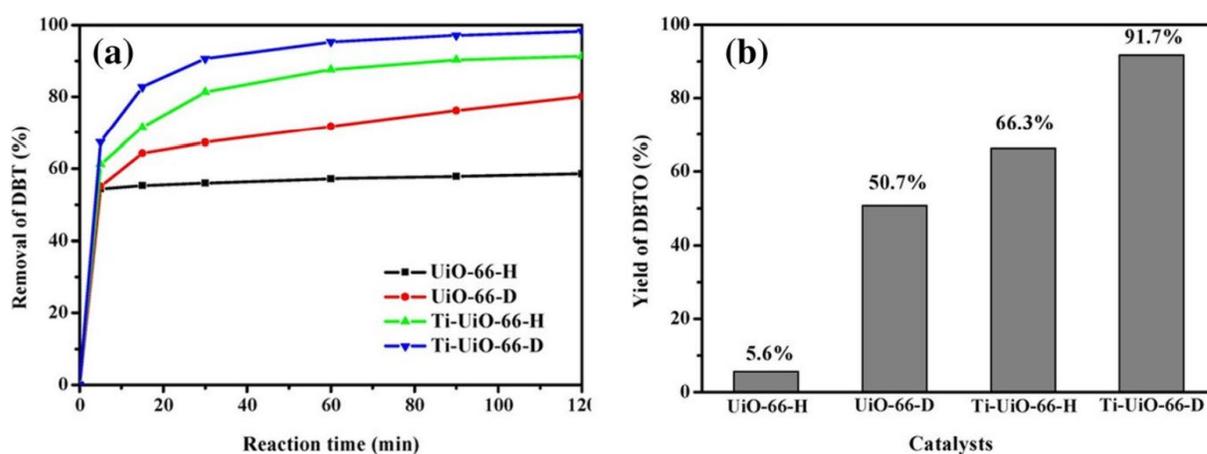


Figura 13. Actividad catalítica mejorada de ODS al introducir iones de Ti en la red del UiO-66(Zr). [98]

De manera similar, Piscopo et al. (2019) insertaron Ti en los nodos UiO-66 [99]. Ellos anclaron covalentemente el Ti(IV) (4,73 mmol) a los grupos hidroxilo de del UiO-66, pero no observaron diferencias significativas en la actividad catalítica del DBT. Sin embargo, se observó una ligera reducción del área y volumen de microporos del compuesto modificado. Esta modificación aumentó la oxidación tioanisol. Kim et al. (2013) hicieron una modificación post-sintética similar utilizando iones Ti para aumentar la actividad catalítica de ODS [100]. Ellos incorporaron Ti en el MOF IRMOF-3 intercambiando una molécula Ti(OiPr)₄ por una molécula HOiPr.

El análisis de la actividad catalítica (k_{app}) de estos materiales demostró que IRMOF-3/Ti tiene una k_{app} superior ($3.0 \times 10^{-3} \text{min}^{-1}$) en comparación con el IRMOF-3 ($0.4 \times 10^{-3} \text{min}^{-1}$) en la oxidación de DBT.

Si bien es poco común, los lantánidos han sido usados como metales dopantes en la ODS. Ye et al. (2021) prepararon el MOF bimetalico UiO-66 (0.13Hf-Zr) a través de una ruta sintética libre de solventes [101]. Este MOF fue capaz de eliminar (99.9%) del DBT después de 15 min, demostrando ser 49.6% mejor que UiO-66 (Zr). Según los análisis computacionales, los sitios Hf-OH en el UiO-66 (0.13Hf-Zr) reaccionan con el H_2O_2 para producir especies de superóxido de Hf. La molécula de azufre adsorbida puede entonces ser convertida en sulfóxido por un Hf-OOH, y luego en sulfona por otro Hf-OOH (Figura 14). Además, a temperatura ambiente, el UiO-66(0.13Hf-Zr) mostró una notable mejora en la actividad catalítica en la acetalización y la oxidación del estireno y el alcohol bencílico.

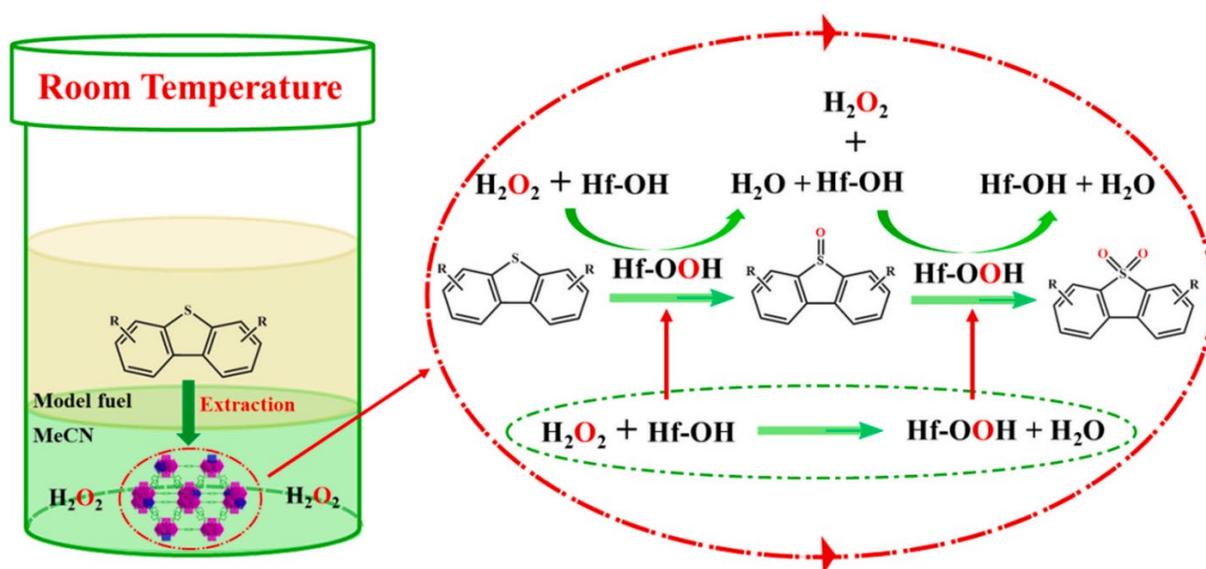


Figura 14. Mecanismo propuesto de desulfuración de UiO-66(0.13Hf-Zr) [101].

5.1.2.1 Uso de sistemas bimetálicos basados en MOF en la ODS

El apoyo de especies catalíticamente activas en MOFs es una estrategia que pretende mejorar la dispersión de las especies activas y la durabilidad del composito. Entre estas especies catalíticamente activas están: los poliooxometalatos, los heteropoliácidos y los líquidos iónicos. Todos estos han sido estudiados y revisados recientemente debido a su excepcional rendimiento [48–50,102,103]. Otra estrategia prometedora implica el uso de materiales heterometálicos nanohíbridos obtenidos a través de la carbonización [100,104–106]. Sin embargo, estos enfoques a menudo requieren materiales costosos y varios pasos sintéticos. Como resultado, otros enfoques menos estudiados podrían ser muy prometedores para mejorar el proceso de ODS.

Debido a su alto rendimiento catalítico y variabilidad estructural, los óxidos de molibdeno se han utilizado recientemente en la catálisis [107,108]. Lui et al. (2019) agregaron MoO_2Cl_2 al MOF COMOC-4 y probaron su actividad catalítica en el proceso de ODS [109]. El anclaje de Mo al MOF aumentó la actividad catalítica en un ~52%. Bagheri et al. (2017) fueron pioneros en sintetizar un MOF dopado con propiedades de desulfuración por fotooxidación (POD, por sus siglas en inglés) [110]. Sintetizaron el MT-5 que acopló las propiedades foto-receptoras de los ligantes orgánicos de TMU-5 con la actividad catalítica de MoO_3 . A diferencia de la ODS, la POD se puede llevar a cabo en condiciones de temperatura y presión normal porque la luz UV aumenta su tasa de oxidación. Esta cualidad hace que la POD sea conveniente en los ámbitos ambiental y económico [111]. Usando 5% en peso MoO_3 , se encontró que el máximo de transformación de DBT era de

aproximadamente 38.5%. En las mismas condiciones, MoO_3 fue catalíticamente inactivo.

A menudo, separar los catalizadores al finalizar la reacción, sin causar daño al catalizador, es complicado. Una estrategia para superar este reto es la incorporación de materiales magnéticos, como el Fe_3O_4 , en catalizadores (Figura 15). Combinando el potencial catalítico del MoO_3 y las propiedades magnéticas del Fe_3O_4 , Li et al. (2021) soportaron estas especies dentro del MOF-199 para crear el material $\text{Fe}/\text{Mo}@$ MOF-199 (15.88% en peso de MoO_3) [112]. Este material mostró una oxidación completa (100%) del DBT después de 45 minutos. En comparación, el MOF-199 en las mismas condiciones que sólo alcanzó el 33,8% después de 120 min. Después de cada prueba, se utilizó un imán externo para recoger los catalizadores y el filtrado restante se lavó con acetonitrilo. Este procedimiento permitió que el $\text{Fe}/\text{Mo}@$ MOF-199 se reutilizara hasta 15 veces sin pérdida significativa de su actividad.

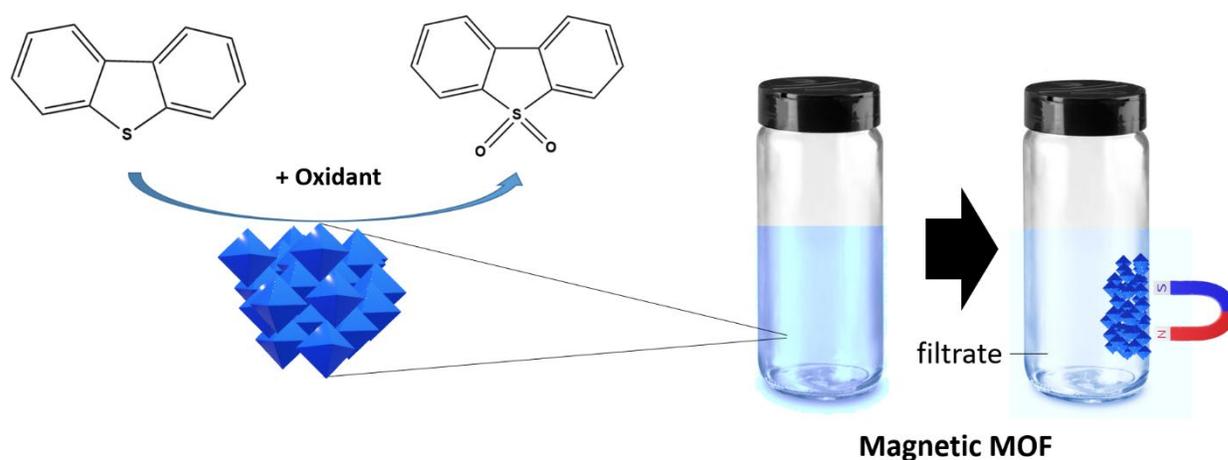


Figura 15. Eliminación de DBT del combustible utilizando un MOF magnético. Primero, el DBT se adsorbe en la superficie del MOF. A medida que se introduce el

oxidante, se forman intermediarios reactivos oxidantes altamente electrofílicos. Estos intermediarios atacan átomos de azufre de DBT para formar DBTO y DBTO₂. Luego, se utiliza un imán para separar físicamente el MOF-DBTO₂ del combustible y el filtrado se lava con un disolvente.

Basándose en este éxito, este mismo grupo agregó WO₃ al Fe/Mo@MOF-199 para mejorar la actividad catalítica, creando el Fe_{3(8.74%)O₄/W_{(9.87%)-Mo_{(21.01%)O₃@MOF-199} [113]. Este catalizador logró una eliminación del 100% de DBT en 60 min utilizando O₂ como oxidante, teniendo solo una ligera disminución de la actividad después de 18 ciclos. El excelente rendimiento de este compuesto se atribuyó a los sitios ácidos de Lewis (MoO₃) que permitieron la oxidación del DBT a DBTO₂. El Fe₃O₄ permitió la separación magnética del complejo MOF-DBTO₂ lo que aumentó notablemente su capacidad de reutilización.}}

Tabla 1. Resumen de los MOF bimetalicos y los materiales MOF bimetalicos utilizados en el proceso de ODS

MOF/MOF-material	Combustible	Extractante	Oxidante	Contenido de S (ppm)	T (°C)	Tiempo de reacción (min)	Contenido de eliminación (%)	Ref.
V-Cr-MIL (101)	Gasolina	C ₂ H ₅ N	H ₂ O ₂ (8 mmol)	1423	25	600	83.7	[108]
Ti-IRMOF-3	DBT/decano	--	TBHP (7,5 mmol)	644.9	100	--	-- ^c	[100]
Ti/NC	DBT/decano	--				--	-- ^c	
Ti-Uio-66(Zr)-D	DBT/n-octano	C ₂ H ₅ N	H ₂ O ₂ (30%)	1000	60	120	98.2	[97]
	BT/ n- octano			500			80.1	
	4,6-DMDBT/ n- octano			500			66.2	
	Gasóleo ^a			500			80	
Ti-Uio-66(Zr)-H	DBT/n- octano			1000			66.3	
	BT/ n-octano			500			80.1	
	4,6-DMDBT/ n-octano			500			80.1	
	Gasóleo ^a			500			66.2	
MT-5 ^b	DBT/n-octano	MeOH	TBHP (8 mol%)	521	20	60	95.6	[110]
Mo@COMOC-4 MOF	DBT/ 40% tolueno + 60% n-octano	C ₂ H ₅ N	TBHP (8 mol%)	1000	70	3000	80	[109]
	BT/ 40% tolueno +60% n-octano						40	
	4,6-DMDBT / 40% tolueno +60% n-octano						70	
	gasóleo			1000			92.5	
Ti-Uio-66 (Zr)	Tioanisol/n-heptano	C ₂ H ₅ N	H ₂ O ₂ (30%)	1000	60	60	100	[49]
Fe@Mo@MOF-199	DBT/n-dodecano	C ₂ H ₅ N	H ₂ O ₂ (30%)	2000	50	45	100	[113]
	BT/n-dodecano						90.3	
	4,6-DMDBT/ n-dodecano						78.8	
	Gasóleo			2300			100	
Fe ₃ O ₄ @W-MoO ₃ @MOF-199	DBT/n-dodecano	[Omim]BF ₄	O ₂	2000	40	60	100	[112]
	4,6-DMDBT/ n-dodecano						80.2	
	BT/n-dodecano						71.2	
	Gasóleo			2000			98.5	
Uio-66(0.13Hf-Zr)	DBT/n-octano	C ₂ H ₅ N	H ₂ O ₂ (30%)	1000	50	15	100	[101]
	4,6-DMDBT/ n-octano						100	

^aConcentración de COA en aceite Diesel DBT/n-octano, 100 de BT, 300 de DBT y 100 de 4,6-DMDBT. ^bLuz UV. ^cProbado para la aplicación de conversión DBT (min^{-1}) $\times 10^3 = 3.0$ para Ti-IRMOF-3 y 3.4 para Ti/NC.

5.1.4. MOFs bimetálicos en desulfuración por adsorción (ADS)

Una estrategia para mejorar la actividad de adsorción altamente selectiva es agregar una segunda especie metálica. En los últimos años, los MOFs bimetálicos han atraído una atención significativa para ser usados en la ADS. Wang et al. (2015) fueron pioneros en sintetizar el adsorbente bimetálico MOF Zn/Cu-BTC [74]. Desde entonces, la inclusión de un segundo metal en los MOFs se ha considerado una valiosa medida para mejorar el rendimiento en la ADS. En esta sección, se analiza el rendimiento en la ADS de MOFs bimetálicos y derivados de estos.

He et al. (2017) lograron la construcción controlada de iones Cu^{2+} soportados en MIL-100(Fe) y utilizaron la técnica de reducción por vapor (VRS, por sus siglas en inglés) para crear el $\text{Cu}^+/\text{MIL-100(Fe)-n}$ [67]. Esta técnica estabiliza el Cu^+ recién generado haciendo uso de la susceptibilidad a la oxidación del MIL-100(Fe) (Figura 14). El recién creado MOF logró una adsorción del 100% de BT, duplicando la actividad de este MOF creado a partir de la técnica de autorreducción de alta temperatura (HTA, por siglas en inglés). En la Figura 16, se puede ver que durante el tratamiento VRS algunos Fe^{3+} en MIL-100(Fe) se reducen a Fe^{2+} , y algunos Cu^{2+} se reducen a Cu^+ . Dado que el Fe^{2+} tiene mayor potencial de oxidación que Cu^+ , este previene la formación de Cu^{2+} cuando se expone a la humedad. Interesantemente, la capacidad de adsorción de BT del $\text{Cu}^+/\text{MIL-100(Fe)-2}$ es casi 9 veces mayor que el MOF prístino.

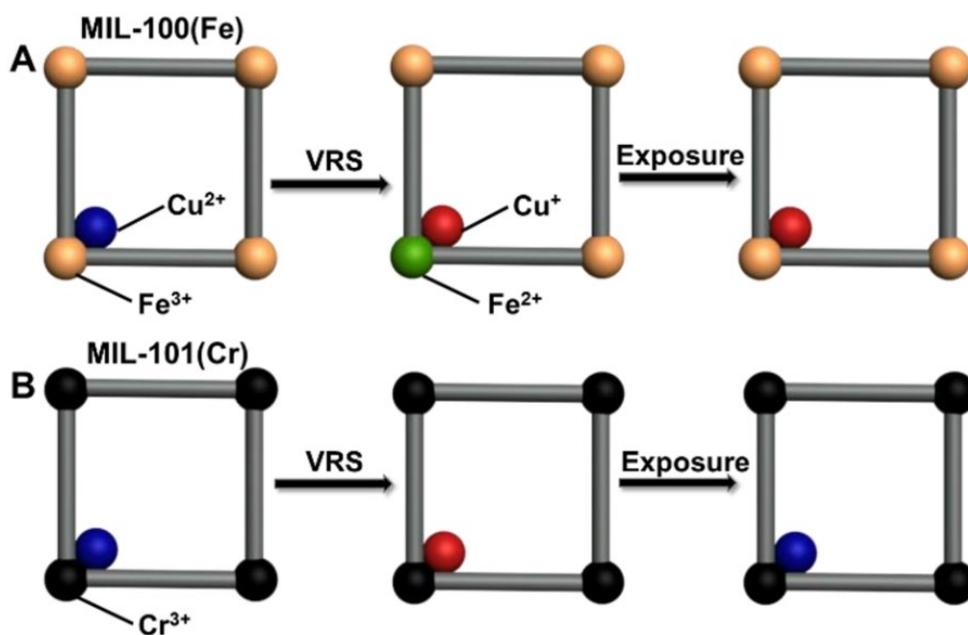


Figura 16. (A) La incorporación de Cu^+ en el MIL-101(Fe). Algunos iones Fe^{3+} del Cu-MIL-101(Fe) original se convierten a Fe^{2+} a través de VRS, promoviendo la estabilización de las especies de Cu^+ . Después de la exposición a una atmósfera húmeda, Cu^+ no se vio afectado. (B) En contraste, la construcción de Cu^+ -MIL-101(Cr) por el VRS no promueve la estabilización de Cu^+ . Dado que el Cr^{3+} no puede proteger al Cu^+ , el Cu^+ se oxida a Cu^{2+} [67].

Otra técnica innovadora para agregar Cu^+ a un MOF fue reportada por Shi et al. (2020) [114]. Ellos fabricaron el nCuCl@MIL-101(Cr) a través del método de doble disolvente de conexión en serie (Figura 17). El MIL-101 (Cr) tiene una superficie interna hidrofílica y una superficie externa hidrofóbica, lo que permite la formación del sistema de doble disolvente. Para formar el $\text{4CuCl@MIL-101 (Cr)}$, se utilizó n-hexano y trazas de solución acuosa, esto garantiza que el Cu^{2+} inyectado esté restringido a los poros MIL-101 (Cr) y que la reducción del cobre iónico se produzca dentro de esas áreas confinadas. Luego se eligió la vitamina C como

agente reductor para la conversión selectiva a Cu^+ . Con esto se logró evitar la producción de Cu^0 , lo que es inalcanzable con la HTA tradicional. El $\text{CuCl@MIL-101}(\text{Cr})$ resultó en un aumento del 40% para la adsorción de tiofeno en comparación con al MOF prístino.

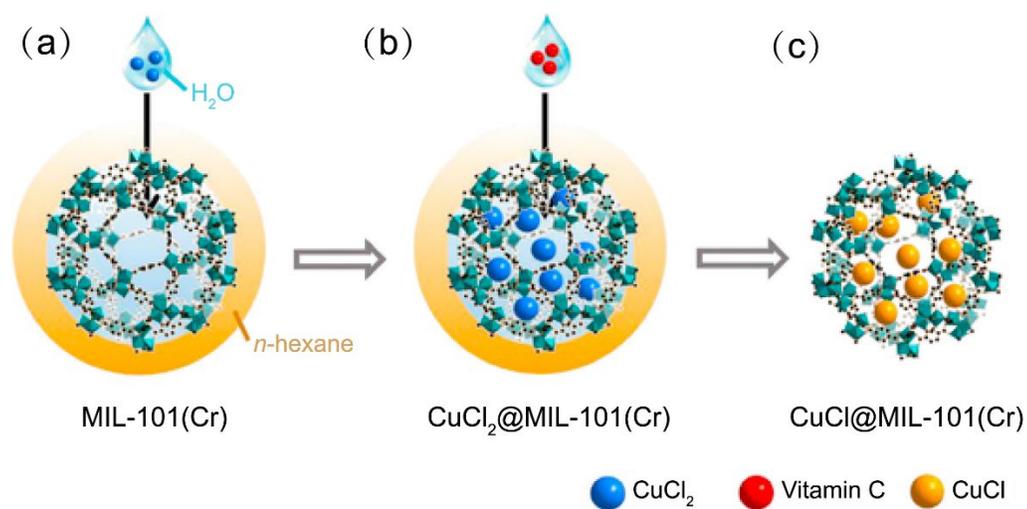


Figura 17. Fabricación del $\text{CuCl@MIL-101}(\text{Cr})$ mediante el método de doble disolvente de conexión en serie. Primero se agregó una solución acuosa hidrofílica de CuCl_2 dentro del n-hexano hidrófobo disperso sobre el MIL-101 (Cr). Luego, se agregó vitamina C como un agente reductor hidrofílico para formar $\text{CuCl@MIL-101}(\text{Cr})$ [114].

Junto con el cobre, el cobalto ha demostrado ser un agente dopante deseable para mejorar la ADS. Utilizando el método hidrotermal, Saedirad et al. (2018) sintetizaron dos MOFs dopando el M/ZIF-8 (M=Cu y Co) [130]. Esta modificación aumenta la q_0 en 52.22% para Cu/ZIF-8 y 46.31% para el Co/ZIF-8. Aunque la adición de un segundo metal aumenta el q_0 , el costo-beneficio del dopaje ZIF-8 todavía no es alentador. El análisis por cifras de mérito (FOM, por sus siglas en

inglés), que en este estudio definen como la relación entre el 10% de la capacidad de BT ($L g^{-1}$) y el costo del adsorbente ($USD kg^{-1}$), se aplicó a estos MOFs. Esta evaluación reveló que el MOF Cu-ZIF-8 es el MOF dopado más eficiente entre los dos MOFs M/ZIF-8; sin embargo, el FOM es un 79% más bajo que el ZIF-8 carbonizado. La aplicación del FOM y otras métricas de costo-beneficio es muy recomendable porque ayudan a seleccionar los mejores candidatos para aplicaciones industriales.

El cobre no solo es un metal eficiente para mejorar la formación de complejos π , sino que también es útil para crear MOF altamente estables como el Cu-BTC. Wang et al. (2016) sintetizaron por intercambio iónico el Zn/Ni/Cu-BTC (relación metal 1:1:2) y evaluaron su rendimiento de adsorción para Th, BT y DBT [58]. La inclusión de níquel y zinc provocó un aumento en la capacidad de adsorción de los COA. Los adsorbentes saturados podrían regenerarse recuperando el 90% de la capacidad de desulfuración después de cinco veces de ser reciclados. Tian et al. (2019) sintetizaron otra modificación de HKUST-1, el 174Cu/Co-BTC [115]. La introducción del cobalto aumentó la capacidad de adsorción del MOF en un 30%. Es importante señalar que el Cu^+ tuvo poco efecto sobre la estructura cristalina, la estabilidad térmica y la porosidad.

Otra estrategia para aumentar la capacidad de ADS es el aumentar el tamaño de los poros y el volumen superficial es agregar óxido de grafeno (GO, por sus siglas en inglés). Chen et al. (2019) agregaron GO en diferentes cantidades (0%, 0.5%, 1.75% y 5%) al Ni/Cu-BTC para crear el GO/Ni-MOF-199(Cu) [116]. El 1,75%GO/Ni-MOF-199 mostró una capacidad de adsorción un 36,4% superior al MOF prístino. La adición de GO mejoró la estabilidad térmica de los compuestos lo

que permitió reciclarlo al menos cuatro veces sin pérdida en la capacidad de adsorción.

Basándose en el éxito de los MOFs bimetálicos que tiene como base el Cu-BTC, Gao et al. (2020) evaluaron el rendimiento de varios MOFs multimetálicos (MMOF) para la ADS [117]. Utilizando un enfoque sintético hidrotérmal, ellos prepararon una serie de Cu-BTC dopados con metales (Ag^+ , Zn^{2+} y Ni^{2+}). Todos los MMOFs preparados exhibieron una mayor capacidad de adsorción de DBT que los MOFs monometálicos y bimetálicos basados en Cu-BTC (Figura 18). Sorprendentemente, el $\text{Ag}_{0.4}\text{Zn}_{0.5}\text{Ni}_{0.4}\text{Cu}_{1.9}(\text{BTC})_2$ mostró una adsorción máxima de 103 mgS/g en benceno. Los autores atribuyen esta mejora parcialmente a un efecto de tamizado molecular exhibido en los nanoporos de Ag / Zn / Ni / Cu-BTC. Además, las interacciones ácido-base entre Zn^{2+} , Ni^{2+} y Cu^{2+} y DBT, y la capacidad de formación de complejos π entre DBT y Ag^+ contribuyeron a la actividad de ADS de los MMOFs. Este MOF también mostró una alta capacidad de regeneración, recuperando el 92% de la capacidad de adsorción de azufre incluso después de cinco ciclos.

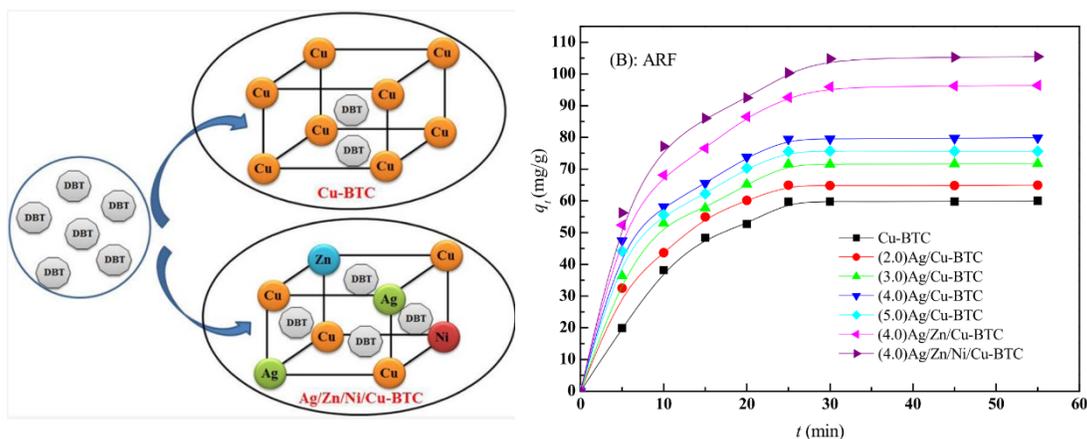


Figura 18. Diagrama de el intercambio ionico de Cu-BTC (derecha). Capacidades de adsorción del DBT (ARF = combustible aromático) de los MMOFs en benceno (izquierda). [117]

Un método para crear materiales bimetálicos estables y eficientes basados en MOF es intercambiar ligantes orgánicos por metales o moléculas metal-orgánicas. Utilizando el método hidrotermal, Cao et al. (2019) modificaron el $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_3[(\text{Cu}_4\text{Cl})_3(\text{BTC})_8] \cdot 9\text{DMA}$ (BTC = ácido 1,3,5-benzenotricarboxílico, DMA = N, N-dimetilacetamida) para mejorar la desulfuración por adsorción [118]. Ellos intercambiaron una molécula de $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+$ por un ion Ag^+ para crear el MOF $\text{Ag}@\text{Cu-BTC-DMA}$. Las pruebas de ADS para este MOF indican que el MOF dopado con Ag^+ aumentó la adsorción de tiofeno en comparación con el MOF prístino. Después de cuatro ciclos de regeneración, se conservó el 86% de la capacidad de adsorción del $\text{Ag}_{(4.27\%)}@\text{Cu-BTC-DMA}$ (0.02 M).

Otro MOF muy estable es el UiO-66. Este también se ha utilizado con éxito en la ADS. Yin et al. (2021) modificaron UiO-66 con Cu para aumentar su rendimiento en la ADS [119]. Ellos introdujeron $-\text{SO}_3\text{H}$ en el UiO-66 y luego intercambiaron el H^+ por Cu^{2+} . Utilizando la reducción selectiva inducida por vapor, el Cu^{+2} se redujo a Cu^+ para crear el UiO-66- SO_3Cu (I). Como resultado el UiO-66- SO_3Cu (I)-0.15 (0.15 = relación $\text{SO}_3\text{Na}/\text{H}_2\text{BDC}$) tuvo una mayor capacidad de adsorción para tiofeno en comparación con UiO-66 puro. Para explorar cómo el dopaje con Ag^+ afecta el rendimiento en la ADS, Zhang et al. (2021) sintetizaron por el método de intercambio iónico el HP-UiO-66- SO_3Ag [119]. En comparación con el UiO-66 original, este nuevo MOF mostró un mayor volumen de poros, tamaño de

poro y área de superficie específica. La introducción de mesoporos y $-\text{SO}_3\text{Ag}$ mejoró en un 40% el rendimiento del adsorbente en comparación con el MOF prístino.

El uso de metales de tierras raras en MOFs bimetálicos ha sido poco estudiado, pero este puede aportar nuevas propiedades valiosas al proceso de la ADS. Han et al. obtuvieron mediante transición de fase cristalina un nuevo MOF, el $\{\text{Yb}_4\text{O}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cu}_8(\text{OH})_{8/3}(\text{PyC})_8(\text{HCOO})_4\} \cdot (\text{NO}_3)_{10/3} \cdot x\text{S}\}_n$ (QUST-82) [120]. El QUST-82 es un excelente adsorbente para la eliminación de DMBT, DBT, BT e indol (IND) (Tabla 2). La capacidad de adsorción de DBT del QUST-82 cambia poco en presencia de IND (Figura 19) Esto se debe a la presencia de sitios duros de ácido de Lewis (Yb^{3+}) en el QUST-82. El Yb^{3+} puede aminorar la adsorción competitiva de compuestos de nitrógeno en sitios Cu^{2+} debido a las interacciones preferenciales entre Yb^{3+} y el IND. Por lo tanto, más sitios Cu^{2+} pueden interactuar con el DBT preservando la eficiencia de adsorción. Este estudio innovador es un ejemplo de cómo los metales pueden mejorar indirectamente la adsorción al eliminar la competencia en los CUS que adsorben COA.

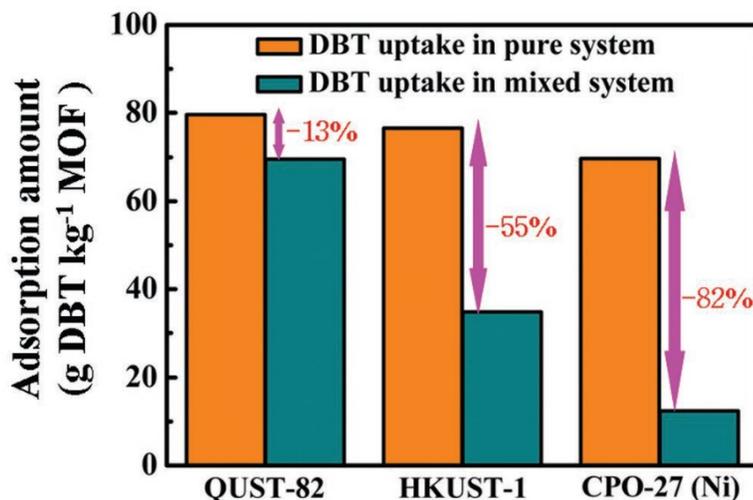


Figura 19. Eficiencia de la eliminación de DBT utilizando QUST-82, HKUST-1 y CPO-27 (Ni) en sistemas mixtos de DBT/IND = 300 ppmw S y DBT = 300 ppmw S [120].

Como se exploró en esta sección, los resultados experimentales sugieren que la adición de un segundo metal a los MOFs puede aumentar la adsorción de compuestos a base de tiofeno. Sin embargo, los mecanismos de ADS de los MOF bimetalicos no se comprenden completamente. Por lo tanto, Ban et al. (2018) utilizaron cálculos de primeros principios para mostrar la interacción entre Ni, Ag, Zn y Cd y el tiofeno [121]. La fuerza de interacción dio como resultado el orden Ni > Zn > Cd > Ag. Ellos decidieron estudiar más a fondo las interacciones entre el tiofeno y el Cu-BTC dopado con plata y atribuyeron esta interacción principalmente a dos efectos. Primero, el enlace σ entre el azufre y el metal. En segundo lugar, el apilamiento π - π entre los grupos aromáticos, porque el tiofeno se coloca paralelo al anillo de benceno. Los resultados de la simulación revelan que el tiofeno se adsorbe en la pequeña jaula tetraédrica (S1). Debido al efecto estérico, el tolueno y el isoocetano solo pueden caber en grandes jaulas octaédricas (S2) (Figura 20).

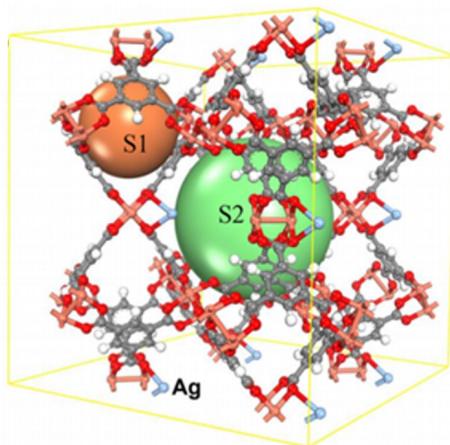


Figura 20. Modelado computacional de la adsorción entre tiofeno y Ag dopado Cu-BTC. El Cu-BTC dopado con Ag con jaula tetraédrica pequeña (S1) y jaulas octaédricas grandes (S2). Código de color: C (gris), H (blanco), O (rojo), Cu (coral) y Ag (azul)[121].

Experimental y computacionalmente se ha demostrado que el dopaje de los MOFs tiene un gran potencial para aumentar la ADS en comparación con los MOFs monometálicos. MOFs altamente estables dopados con cationes parece ser una de las mejores estrategias para mejorar la ADS. Para explorar más a fondo cómo los MOF altamente estables podrían combinarse con diferentes metales, la química computacional podría ser útil. El cribado computacional podría ayudar a explorar y obtener candidatos potenciales más rápido. La reciente selección de MOFs para la ADS ha servido con éxito para identificar candidatos para ADS [122]. Sin embargo, hasta donde sabemos, aún no se ha investigado el cribado de MOF bimetálicos para la ADS.

5.1.5 MOFs como soportes de especies activas metálicas en ADS

La estructura cristalina porosa de los MOF los convierte en candidatos ideales para modificaciones post-sintéticas que mejoren su capacidad de ADS [123–126]. La carga de especies metálicas activas, como iones, compuestos iónicos y otros materiales en MOFs sin modificar su estructura interna puede aumentar la capacidad de ADS y la estabilidad estructural del compuesto [78,98,127–129]. En esta sección se examinan los sistemas bimetalicos en los que se utilizan MOFs como soportes para especies catalíticamente activas.

5.1.5.1 MOFs como soportes de metales y nanopartículas

Como se discutió en la sección 3.1, el níquel ha mostrado una alta capacidad de ADS debido a su afinidad superior hacia los compuestos a base de tiofeno [130]. Utilizando el método de impregnación húmeda, Aslam et al. (2017) cargaron nanopartículas de Ni en la superficie MIL-101 (Cr) [126]. Este método no causó deterioro a la estabilidad del MOF y mostró una mejor capacidad de carga y dispersión de Ni que los trabajos anteriores [131]. Como resultado, la capacidad de adsorción aumentó de 5,8 mg S/g en el MOF prístino a 25 mg S/g en 20 Ni-MIL-101(Cr).

Recientemente, Saeedirad et al. (2020) apoyaron nanopartículas de Ni en ZIF-8 y lograron una capacidad de saturación alta [71]. Utilizando el método hidrotermal, los autores sintetizaron una serie de Ni/ZIF-8. Los iones Ni^{2+} facilitaron la formación de grupos de Ni-HMeIM (85-95 nm) dentro de las cavidades ZIF-8. La capacidad de adsorción superior de Ni/ZIF-8 puede atribuirse a sus grandes microporos, estos permiten que el DBT quede fácilmente atrapado a través de

adsorción física. [130]. A pesar de que esta modificación eleva el q_0 en un 70,21 %, el coste-beneficio del dopaje ZIF-8 todavía no es alentador. La FOM en Ni/ZIF-8 MOF es un 81% más baja que el ZIF-8 carbonizado.

El CPO-27-Ni es otro MOF con un gran rendimiento de desulfuración selectiva y desulfuración debido a su alta área de superficie específica, estabilidad y sitios metálicos insaturados [49]. Huang et al. (2021) cargaron nanopartículas de plata dentro de los poros de CPO-27-Ni mediante un método solvotérmico simple para mejorar el rendimiento de desulfuración [132]. Se encontró que una carga del 1.23% logra la mejor capacidad de ADS entre los MOF sintetizados. Un aumento adicional del porcentaje de Ag resultó en el bloqueo de poros/canales. Además, las partículas de Ag en la superficie que no contribuyeron mucho a la ADS. En la gasolina, el 1.23% Ag@CPO-27-Ni mostró una capacidad de saturación de 44.2 mg S/g, que es 14.14 mg S/g mayor que el CPO-27-Ni. Explorando la capacidad de este MOF de producir combustibles ultra-bajos en azufre, en este trabajo se evaluó la ADS del 1.23%Ag@CPO-27-Ni y encontraron que resultó en una reducción de DBT de 35 ppm a 2.01 ± 0.27 ppm y BT de 35 ppm a 4.05 ± 0.26 ppm. El estudio del rendimiento ultra bajo de los MOF en desulfuración es crucial para seleccionar los mejores candidatos de MOFs que puedan satisfacer las demandas actuales de combustibles ultra bajos en azufre.

Los materiales analizados en esta sección indican que el uso de MOFs como soportes para nanopartículas y metales aumentó las interacciones ácido-base y la formación de complejos π . Como han demostrado experimentos anteriores, en estos compuestos los enlaces de hidrógeno y las interacciones de formación de complejos π - π entre la estructura prístina MOF y los compuestos a base de tiofeno

juegan un papel importante en la adsorción [59,133]. Por lo tanto, en la búsqueda de MOFs como soportes para especies activas, la estabilidad y capacidad de ADS del MOF prístino juegan un papel fundamental.

5.1.5.2 MOFs como soportes de nanopartículas magnéticas en ADS

Como se ve en la sección 2.2, la inclusión de compuestos magnéticos en los MOFs puede disminuir el daño a la estructura de los MOFs durante el proceso de separación, aumentando el número de ciclos de reutilización. Los compuestos magnéticos derivados de MOFs se pueden separar de la fase líquida utilizando un imán y lavarse con un disolvente, esto disminuye el consumo de energía y tiempo para la separación en comparación con la filtración y la centrifugación. Jin et al. (2014) sintetizaron el material $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PAA}@\text{MOF-199}$ utilizando un método de ensamblaje de dos pasos [134]. Ellos formaron una estructura en la que las cadenas de ácido poliacrílico (PAA) actuaron como un puente, uniendo las nanopartículas de magnetita Fe_3O_4 y los iones Cu^+ de la capa del MOF-199. Aunque no hubo un aumento en q_0 , este MOF recién creado demostró una buena estabilidad de adsorción, soportando hasta 5 procesos de reciclado sin disminución significativa de eficiencia.

Aprovechando la gran estabilidad de HKUST-1, Chen et al. (2019) sintetizaron el compuesto $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{HKUST-1}$ a través del método hidrotermal y lo modificaron con óxido de grafeno (GO) [135]. Los compuestos modificados por el GO mostraron un mayor rendimiento de adsorción que el $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{HKUST-1}$ debido al aumento de la superficie y la porosidad. Para aumentar aún más la porosidad y la capacidad de ADS (Tabla 2), Tan, et al. (2017) utilizaron el enfoque sintético de

conversión de gel seco para construir este mismo MOF [123]. En este trabajo, el vapor indujo el crecimiento de HKUST-1 alrededor de las nanopartículas de Fe_3O_4 . El compuesto superparamagnético resultante podría eliminar $0,62 \text{ mmol g}^{-1} \text{ S}$ y $0,89 \text{ mmol g}^{-1} \text{ N}$ de tiofeno e indol, respectivamente. Este no mostró una reducción significativa del rendimiento después de seis ciclos (Figura 21).

Como se ve en esta sección, se han desarrollado diferentes enfoques sintéticos para cargar nanopartículas magnéticas en MOFs. Aunque el número de ciclos de ADS que los materiales basados en MOF se pueden reutilizar ha aumentado, la eficiencia de ADS no es sustancialmente mayor debido al bloqueo de poros.

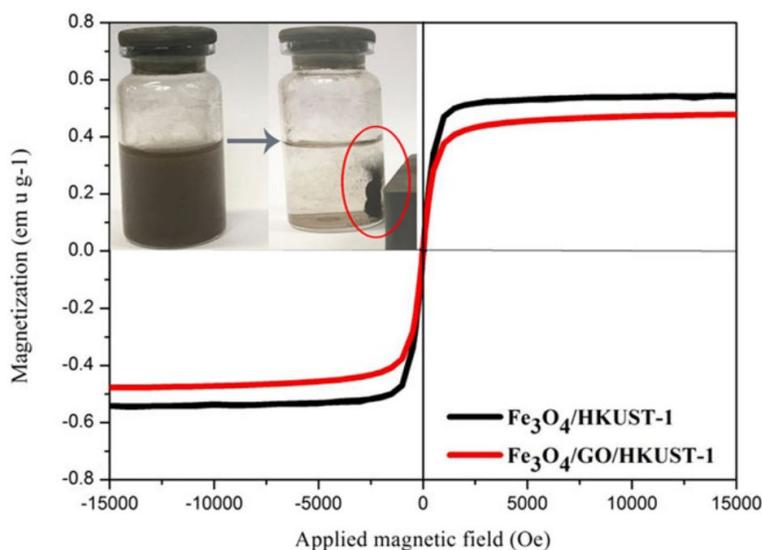


Figura 21. $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{HKUST-1}$ y $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GO}/\text{HKUST-1}$ bucles de histéresis de magnetización e imágenes antes y después de la separación magnética [135].

5.3 Otros materiales basados en MOF utilizados en ADS

La combinación de dos materiales metálicos es una estrategia valiosa para impulsar la ADS. Hasan et al. (2015) fusionaron el MIL-100(Fe) con

$(\text{Cu}_2(\text{pyz})_2(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_2)_n$ (donde pyz = pirazina) (0,52 wt %) [136]. El material resultante demostró una alta porosidad y un efecto de formación de complejos π con el tiofeno. Esta mejora causó un aumento en la capacidad de adsorción de 0.85 mmol/g en MIL-100 (Fe) a 0.96 mmol/g en el compuesto.

Liang et al. (2018) combinaron la alta capacidad de adsorción de HKUST-1 con zeolita BEA, un material caracterizado por su adsorción rápida y alta estabilidad [137]. Ellos crearon 2 tipos MOF Cu-BTC/Zeolita BEA: el compuesto con nanopartículas de BEA, BEA@Cu-BTC (HKMB), y el compuesto en forma de micro-octaedro (HKNB) [137]. En el HKNB, las nanopartículas de BEA formaron un recubrimiento core-shell alrededor del Cu-BTC. En el HKMB, las nanopartículas de Cu-BTC se distribuyeron dentro de los poros y la superficie de zeolita BEA de la microesfera. Los dos compuestos exhibieron mayores capacidades de adsorción y tasas de adsorción más rápidas que la mezcla mecánica correspondiente de HKUST-1 y zeolita BEA.

Otro enfoque interesante es la creación de materiales compuestos carbonizados. Hou et al. (2019) utilizaron el enfoque de HTA para carbonizar ZIF-8 pre-cultivado en nanoláminas de CuO [138]. Esto produjo un carbón poroso con incrustaciones de Cu y Zn (designado como CuZn@C, CuO (0.05 mmol) and $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1 mmol). El CuZn@C-0.05 producido exhibió sitios activos bimetalícos distribuidos uniformemente, estructuras porosas y una gran superficie. Además, el adsorbente demostró una reutilización sobresaliente, con una disminución menor de 8,4 mg g⁻¹ después del quinto reciclaje.

La creación de compuestos minerales-MOF es un campo poco explorado. La atapulgita $[(\text{Mg},\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH}) \cdot 4(\text{H}_2\text{O}))]$ es un filosilicato con alta superficie,

excelente estabilidad mecánica/térmica y morfología microfibrosa. Utilizando la técnica solvotérmica, Du et al. (2019) sintetizaron el compuesto MOF-199_(40%)/attapulgita (APT) para adsorber disulfuro de dimetilo (DMDS) de un aceite modelo [139]. La adición de atapulgita redujo el tamaño de los poros facilitando la adsorción de DMDS. Se reportó una mejora de 43,0 mg S/g en este MOF en comparación con MOF-199. Esto se atribuye a una mayor área superficial, un uso más eficiente de sitios activos y canales de difusión más pequeños. Después de cinco ciclos, el compuesto mantuvo un rendimiento de desulfuración sobresaliente, lo que demuestra que es un adsorbente potencial para la eliminación de DMDS.

Tabla 2. Resumen de MOFs bimetálicos y materiales MOF para el proceso de desulfuración por adsorción (ADS)

MOF/MOF-material	S _{ABET} (m ² /g)	V _p ^b (cm ³ /g)	Solvente	Adsorbato	Capacidad saturación		Ref.
					Q ₀ (mg/g)	% peso	
Zn55/Cu-BTC	1082	0.52	Benceno n-Octano	DBT	--	5.92 11.89	[74]
Zn/Ni/Cu-BTC	1229	0.53	Benceno (20%) n-Octano	Th	--	7.93 8.99	[58]
			Benceno	BT	--	10.58	
				DBT	--	13.08	
			Benceno	Th	--	4.88	
				BT	--	5.74	
			Benceno (20%)	DBT	--	7.11	
				Th	--	5.97	
				BT	--	6.94	
1.75% GO/Ni-MOF-199(Cu)	777.88	1.19	n-Octano	Th	50.38	--	[116]
40%MOF199/APT	574.58	0.46	Etanol/DMF (1:1)	DMDS	119.3	--	[139]
4.27% Ag@Cu-BTC-DMA	1236	0.47	n-octano	Th	15	--	[118]
Cu ⁺ /MIL-100(Fe)	1395	0.71	isooctano	BT	11.32	--	[67]
(4.0) Ag/Zn/Ni/Cu-BTC	633	0.36	Benceno	DBT	103	--	[117]
			Isooctano		85	--	
			Benceno:		95	--	
(4.0) Ag/Cu-BTC	1541	0.54	isooctano (1:4)			--	
			Benceno		~80	--	
			Isooctano		~65	--	
			Benceno:		~70	--	
			isooctano (1:4)			--	
(4.0) Ag/Zn/Cu-BTC	1055	0.41	Benceno		~96	--	
			Isooctano		~69	--	
			Benceno:		~81	--	
			Isooctano (1:4)			--	
V1.0/Cu-BTC	755	0.54	n-octano:	BT	68	--	[140]
			benceno (4:1)			--	
Fe ₃ O ₄ /GO/HKUST-1	615.2	0.37	n-Octano	Th	39.60	--	[135]
HKUST-1/Fe ₃ O ₄	1036	0.86	isooctano	Th	19.88	--	[123]
Fe ₃ O ₄ @PAA@MOF-199 [L]	863	0.47	n-Octano	DBT	35.0	--	[134]
Cu-ZIF- 8(I)	1488	0.82	n-Octano	BT	81	--	[141]
Cu ⁺ (M)-MIL-100(Fe)	1964	0.92	n-Octano	BT	154	--	[106]
MOF-5/3Cu(I)	929	0.26	n-Octano	DBT	--	10.94	[69]
			Benceno		--	4.84	
			n-Octano:		--	6.82	
			benceno (4:1)			--	
	929	0.26	n-Octano	DBT	--	10.94	[69]
			Benceno		--	4.84	
			n-Octano:		--	6.82	
			benceno (4:1)			--	

MOF/MOF-material	S _{BET} (m ² /g)	V _p ^b (cm ³ /g)	Solvente	Adsorbato	Capacidad saturación		de Ref.
					Q ₀ (mg/g)	% peso	
Cu-ZIF-8 (Zn)	981.28	0.69	Tiofeno: Octano (1:1)	n- DBT	185.88	--	[71]
				BT (100%)	185.88	--	
				BT (10%)	110.5	--	
				BT	15.9	--	
CP(m)/MIL-100(Fe) Co-Ce/MIL-101	1328	0.67	n-Octano	BT	128	--	[136]
	1952	--	n-Octano	BT	86.9	--	[70]
				DBT	--	9.61	
20Ni-MIL-101(Cr)	1570	0.82	n-Octano	Th	28.83	--	[126]
HKNB	808.13	0.41	Isooctano	Th	--	68.5	[137]
HKMB	557.23	0.76			--	34.4	
QUST-82 ^e	2733	0.96	Isooctano	DBT/IND	--	--	[120]
Cu/Co-BTC-174	1214	0.43	DMF/ agua/etanol (1:1:1)	Th	121	--	[115]
CuZn@C-0,05	1345.7	0.796	n-hexano/tolueno (9:1)	DBT (60)	60	--	[138]
4CuCl@MIL-101(Cr)	1345	0.8	isooctano	BT	48.04	--	[114]
				Th	44.55	--	
Ni/ZIF-8 (Zn)	707.59	0.42	n-octano Tiofeno: Octano (1:1)	n- DBT	191.84	--	[71]
				BT (100%)	191.84	--	
				BT (10%)	119.0	--	
Co-ZIF-8 (Zn)	1187.26	0.54		DBT	183.32	--	
				BT (100%)	183.82	--	
				BT (10%)	68.0	--	
				Th	14.0	--	[142]
Uio-66-SO ₃ Cu(I)- 0.15	1246	0.48	n-Octano	Th	14.0	--	[142]
1.23%Ag@CPO-27- Ni	804.3	--	n-Octano	3-MT	32.23	--	[132]
				BT	64.21	--	
HP-Uio-66-SO ₃ Ag- 0.35	1140	0.81	n-Octano	DBT	65.04	--	
				Th	19.6	--	[119]
HP-Uio-66-SO ₃ Ag- 0.15				BT	31.4	--	

^aSuperficie de area BET, ^bvolumen total de los poros, ^ccapacidad de saturación de la unidad de masa del adsorbente, ^dDBT=dibenzotiofeno; Th= tiofeno; BT= benzotiofeno; IND = indol DMDS = disulfuro de dimetilo ^e la cantidad de adsorción 80%. APT = atapulgita

5.1.5 MOFs bimetalicos en la PVDS

Se han reportado pocos, pero prometedores, ejemplos de cómo las membranas bimetalicas MOFs pueden mejorar la desulfuración del combustible.

Song et al. (2019) soportaron en partículas de Cu(II) en el UiO-67-bpydc y las

integraron en poli-dimetilsiloxano (PDMS) para formar membranas híbridas [140]. Luego, se evaluaron las membranas en la desulfuración por pervaporación de gasolina modelo. Por su parte, Zhang et al. (2019) inmovilizaron Ag^+ en el MOF $\text{NH}_2\text{-MIL-125(Ti)}$ y crearon las membranas $1.0\% \text{Ag}^+@ \text{NH}_2\text{-MIL-125(Ti)}$ poliéter-bloque-amida (Pebax)[141]. Se utilizó una mezcla de tiofeno (1312 ppm) /n-octano a 60°C para evaluar el rendimiento de separación de la membrana. Las membranas recién creadas tenían un flujo de permeación de $22,11 \text{ kg} / (\text{m}^2\text{h})$ que era un 34% más alto que las membranas prístinas. Además, mostraron un factor de enriquecimiento de 5.92 que fue un 33% más alto que las membranas prístinas.

De manera similar, Zhang et al. (2020) desarrollaron laminados hetero-estructurados mediante el cultivo de $\text{NH}_2\text{-UiO-66}$ en nanoláminas de óxido de grafeno (UGO). Las nanoláminas UGO se emplearon entonces como soporte para inmovilizar Ag^+ [142]. Para construir membranas de transporte para la desulfuración pervaporativa, el $\text{Ag}^+@ \text{UGO}$ se integró en una matriz de Pebax. Los porcentajes de UiO, GO y plata fueron de 92.5%, 7.5% y 15.3% en peso, respectivamente. En este material, el $\text{NH}_2\text{-UiO-66}$ densamente empaquetado en nanoláminas de óxido de grafeno mejora la conexión entre partículas de los canales de transporte molecular y disminuye la resistencia al transporte de masa (Figura 22). Esto resulta en una mayor permeabilidad y en consecuencia, la membrana resultante logra un rendimiento de separación con un flujo de permeación óptimo de $23.40 \text{ kg}/(\text{m}^2\text{h})$ y un factor de enriquecimiento de 7.12.

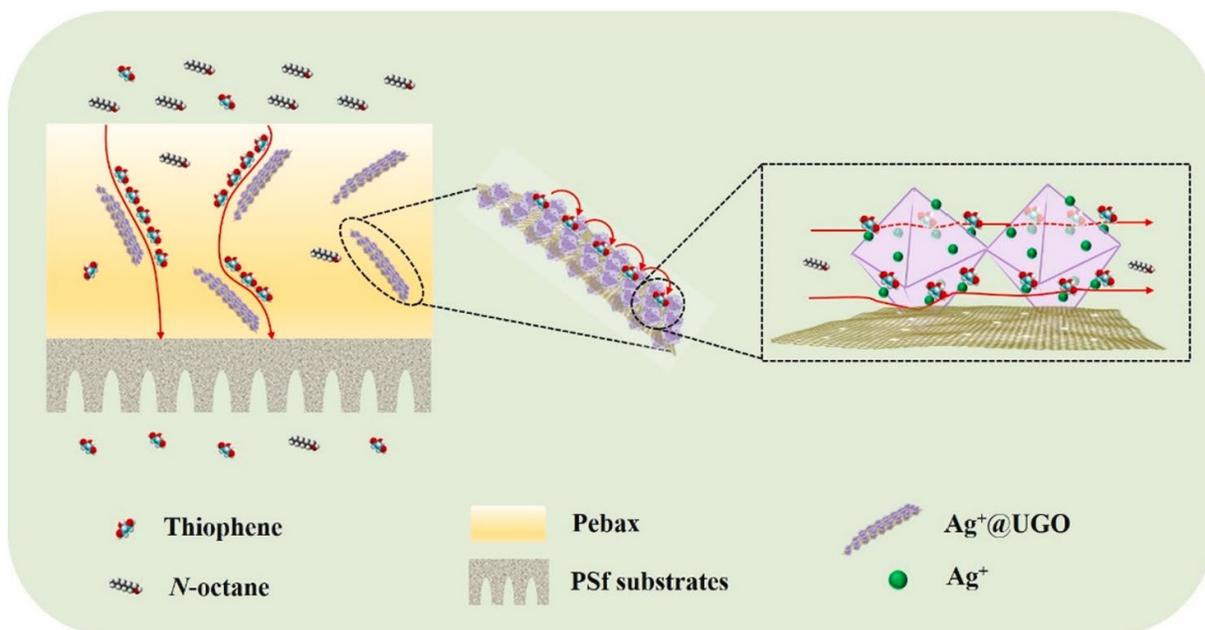


Figura 22. Diagrama de los comportamientos de transporte molecular de los laminados Ag⁺@UGO. En los laminados Ag⁺@UGO, el Ag⁺ está distribuido uniformemente, este permite la interacción reversible con el tiofeno a través de una reacción de formación de complejos π. Así, los iones Ag⁺ promueven el transporte de tiofeno a lo largo de los laminados a partir de concentraciones más altas de tiofeno, lo que permite el paso a través de la membrana. Además, las nanopartículas de UiO en los laminados Ag⁺@UGO funcionan como canales de transporte molecular continuo debido a su estrecha conectividad entre partículas [142].

Los autores de las tres membranas recién creadas presentadas aquí concluyen que el efecto reversible de formación de complejos π entre los cationes inmovilizados y el tiofeno logran el transporte selectivo de tiofeno. Además, la introducción de nuevos metales reduce el tamaño de los poros de los MOF y aumenta la selectividad de difusión del tiofeno a través de un mecanismo de tamizado. La carga de cationes también disminuyó el grado de hinchazón a medida

que aumentó la rigidez dentro de la membrana. Finalmente, la creación de heteroestructuras, introduciendo por ejemplo GO, puede aumentar la permeabilidad dentro de la membrana. Por ejemplo, el $\text{Ag}^+@ \text{NH}_2\text{-UiO-66/GO}$ logró un flujo de permeación un 52% mayor y un factor de enriquecimiento un 57% mayor que la membrana $\text{Ag}^+@ \text{NH}_2\text{-MIL-125(Ti)}$.

5.2 Resultados basados en cálculos teóricos

Basado en los resultados de esta investigación y en el éxito del intercambio iónico entre el HKUST-1 y los cationes Cu^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , y Cr^{2+} [117,143,144], el presente estudio examinó la energía de interacción entre un fragmento del HKUST-1 dopado con los cationes mencionados y el dibenzotiofeno. Las instrucciones de las líneas de comando para la optimización del dimero donde el cation Cu^{2+} no ha sido sustituido se muestran en la Figura 23.

```
*****
Gaussian 09: IA32W-G09RevD.01 24-Apr-2013
                27-Jan-2023
*****
%nprocshared=8
Will use up to 8 processors via shared memory.
%mem=182Mw
%chk=C:\Users\varme\Desktop\Optimizaciones 3\Cu BS fixed\Dimero\Cu opt dimero\Di
mero Cu Opt.chk
-----
# opt ub3lyp/genecp empiricaldispersion=gd3bj
-----
```

...

```

-----
Symbolic Z-matrix:
Charge = 0 Multiplicity = 1
Cu      -1  -0.68256  -0.16793  0.
O       -1  -0.97992  -1.76604  0.77739
O       -1  -0.65164   1.41014  -0.8699
O       -1  -0.23843  -1.00704  -1.53166
O       -1  -1.39342   0.64872   1.44052
O       -1  -3.5121    0.48743   0.70706
O       -1  -2.35713  -1.16833  -2.26513
O       -1  -2.77016   1.24887  -1.6033
O       -1  -3.09879  -1.92734   0.04386
C       -1  -2.09877  -2.42133   0.70862
C       -1  -1.65133   1.90387  -1.53496
C       -1  -1.08879  -1.38686  -2.4363
C       -1  -2.66207   0.86403   1.61333
C       -1  -1.51586   3.1934   -2.20986
H       -1  -0.46951   3.41865  -2.52688
H       -1  -2.1641    3.28965  -3.11352
H       -1  -1.80624   4.05587  -1.56071
C       -1  -0.61926  -2.06378  -3.64374
H       -1  -1.36972  -2.76792  -4.07622
H       -1  -0.38528  -1.35437  -4.47561
H       -1   0.32494  -2.63891  -3.48955
C       -1  -2.23379  -3.71139   1.38231
H       -1  -3.28001  -3.93718   1.69947
H       -1  -1.94306  -4.57307   0.73201
H       -1  -1.58566  -3.8082   2.28604
C       -1  -3.13303   1.52695   2.82797
H       -1  -3.18206   2.63891   2.72507
H       -1  -4.16613   1.22481   3.12405
H       -1  -2.47181   1.35379   3.7106
C       0   -7.07552  -1.86157  -0.2448
C       0   -7.33888  -0.47262   0.10781
C       0   -8.30789   0.05017   0.9773
C       0   -7.72701  -3.02351   0.19499
C       0   -7.30881  -4.26722  -0.26706
S       0   -5.33132  -0.41743  -1.62052
C       0   -5.57901  -3.23241  -1.62433
C       0   -6.46024   0.42043  -0.54256
C       0   -6.00408  -1.98874  -1.15614
C       0   -6.51886   1.79847  -0.33427
C       0   -7.48873   2.29241   0.53583
C       0   -8.38019   1.42389   1.18402
C       0   -6.24003  -4.37183  -1.16995
H       0   -5.81246   2.45988  -0.82451
H       0   -4.75159  -3.31028  -2.32232
H       0   -7.5523   3.36184   0.71416
H       0   -9.13084   1.82784   1.85679
H       0   -8.99647  -0.61639   1.48872
H       0   -8.55427  -2.95106   0.89521
H       0   -7.81363  -5.16577   0.07488
H       0   -5.92284  -5.34948  -1.52043
Cu      0   -3.06776  -0.34951  -0.82573

GradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGrad
Berry optimization.
Initialization pass.

```

Figura 23. Fragmento de instrucciones en el archivo de salida para la optimización de la molécula.

Las instrucciones de las líneas de comando para la estabilización del dimero se muestran en la Figura 24.

```
-----  
#p stable=opt ub3lyp/genecp guess=(read,mix) empiricaldispersion=gd3bj  
-----
```

Figura 24. Fragmento de instrucciones en el archivo de salida para la estabilización de la molecula.

En el archivo de salida se pudo constatar que la funcion de onda es estable (Figura 25)

```
*****  
Stability analysis using <AA,BB:AA,BB> singles matrix:  
*****  
  
Eigenvectors of the stability matrix:  
  
Eigenvector 1: 2.246-A Eigenvalue= 0.0346875 <S**2>=1.011  
 96B ->130B 0.10373  
 99B ->130B 0.12649  
102B ->130B 0.14009  
105B ->130B -0.23654  
106B ->130B 0.15825  
108B ->130B 0.14675  
110B ->130B -0.21395  
113B ->130B -0.16263  
114B ->130B -0.17434  
115B ->130B -0.11613  
119B ->130B -0.11852  
120B ->130B -0.12261  
121B ->130B -0.34366  
124B ->130B -0.27768  
125B ->130B 0.14036  
128B ->130B 0.67951  
SaveTr: write IOETrn= 770 NScale= 10 NData= 16 NLR=1 NState= 1 LETran= 28.  
The wavefunction is stable under the perturbations considered.  
Leave Link 914 at Sun Jan 29 17:13:15 2023, MaxMem= 33554432 cpu: 16545.0  
(Enter C:\G09W\l508.exe)  
The wavefunction is already stable.  
Leave Link 508 at Sun Jan 29 17:13:15 2023, MaxMem= 33554432 cpu: 0.0  
(Enter C:\G09W\l601.exe)  
Copying SCF densities to generalized density rwf, IOpCl= 1 IROHF=0.
```

Figura 25. Fragmento constatando la estabilidad de la molecula en el archivo de salida para la estabilización.

Después de la optimización los fragmentos del HKUST-1 presentaron una distorsión como se muestra en la Figura 26. También se observó un cambio en la inclinación del DBT respecto al nodo. Las distancias de enlace oscilaron alrededor de los 2.5 Å y se muestran en la Tabla 3, al igual que las energías de enlace.

Tabla 3. Distancias y energías de enlace del S – M (M= Cr, Co, Zn, Cu)

Metal	Distancia (Å)	Energía (kcal/mol)
Cu	2.49	-5.05
Co	2.47	-16.04
Zn	2.51	-13.79
Cr	2.46	-18.28

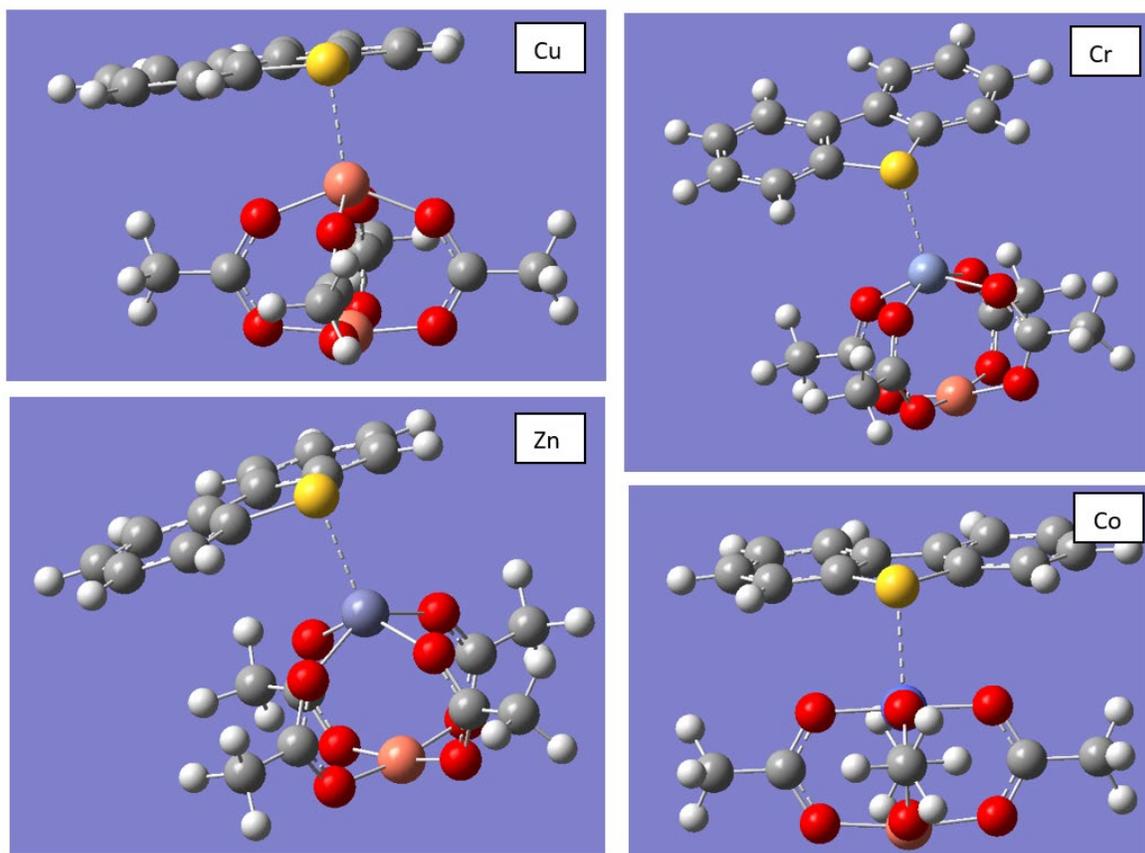


Figura 26. Complejo del fragmento de HKUST-1 después de ser optimizado. El símbolo del metal en cada imagen equivale al catión intercambiado en el fragmento del HKUST-1

6. Discusión

6.1. Discusión de resultados del basados en la literatura recopilada

A través de más de 50 MOFs citados en este artículo se puede inferir que el uso de un segundo metal en los MOFs mejora su capacidad en la desulfuración de combustibles. Sin embargo, a pesar de que en varias ocasiones se señala que la sinergia entre los 2 metales es la causante de la mejora de la capacidad de desulfuración, se sabe muy poco sobre cómo funciona este proceso.

El uso de Mo en HDS, Ti y Mo en ODS, y Ag y Cu en las técnicas de adsorción como segundo metal parece ser una estrategia viable. Una de las opciones más innovadoras y efectivas es el uso de compositos, principalmente al combinar MOFs con óxidos de molibdeno y compuestos magnéticos. Sin embargo, la creación de MOFs y más aún los procesos que conllevan la síntesis de MOFs bimetalicos son costosos. Por ejemplo, el MOF más usado como soporte desulfuración por MOFs bimetalicos, el HKUST-1, tiene un costo de 60,935.00 por 100 gramos [145]. Esto es más 50 veces más caro que el material más usado, la alúmina, como soporte de en la industria de la desulfuración. Además, estos compositos han demostrado ser usados hasta en 18 ciclos, en cuando a la alúmina se ha reportado que puede funcionar en flujo continuo (400° a 650°C) dura de 4-5 meses sin disminuir rendimiento [146].

Otro aspecto importante que discutir es la falta de métricas que comparen el costo-beneficio de los MOFs en la desulfuración de combustibles. Métricas como el FOM, que es abordado en la sección 6.1.4, son ampliamente recomendadas para comparar el rendimiento de los MOFs desde un punto de vista práctico. Otra

peculiaridad que vale la pena resaltar es que la mayoría estudios evalúan sus procesos de desulfuración en combustibles modelo y a niveles altos de azufre, dificultando su evaluación en la desulfuración de combustibles comerciales y a niveles de contenido de azufre buscados por la industria hoy en día.

6.1. Discusión de resultados del basados en los cálculos teóricos

Para comodidad del lector se copia a continuación la Tabla 3.

Tabla 3. Distancias y energías de enlace del S – M (M= Cr, Co, Zn, Cu)

Metal	Distancia (Å)	Energía (kcal/mol)
Cu	2.49	-5.05
Co	2.47	-16.04
Zn	2.51	-13.79
Cr	2.46	-18.28

Las longitudes de enlace calculadas en este estudio muestran una tendencia $Cr < Co < Cu < Zn$. Las energías de enlace muestran una tendencia $Cr > Co > Zn > Cu$. Aun que se esperaría que la energía de enlace fuera inversamente proporcional a la distancia de enlace, estas distancias son muy similares. Esta tendencia concuerda con las demostradas en estudios similares [82,121]. Por esto, podría aun considerarse que los resultados son congruentes. Basado en las tablas se puede ver que interacciones energéticas se ven influenciadas por el tipo de metal que atrae al DBT. El enlace que se forma entre el DBT y el metal podría explicarse por una reacción ácido-base, se puede deducir que, dado que el metal es un ácido de Lewis y el DBT es una base de Lewis, se forma un enlace de coordinación entre ellos.

Respecto a las energías de enlace, el modelo de Wu et al. [83] como se menciona anteriormente se tomó como referencia, esto dado que las estructuras que se utilizan en el modelo con iguales. Ellos obtuvieron una energía de -6.57

kcal/mol para la simulación donde interactúan el cobre y el azufre. Mientras que en nuestro modelo se obtuvo una energía de -5.05 kcal/mol. Considerando la diferencia en el método usado, la diferencia de 1.52 kcal/mol, se considera dentro de los límites para ser significativamente igual.

En la figura 26, se puede apreciar una deformación en el nodo, esta no concuerda con el modelo de Wu et al.[83], ya que ellos congelaron completamente el nodo. En nuestro modelo, se piensa que esta deformación del nodo se debe a la deformación de Jhan-Teller. Como se sugiere en el modelo de Jhan-Teller, se piensa que cuando se realiza la optimización de nuestro modelo, el sistema remueve la degeneración del estado fundamental. En el cobre, cromo y cobalto, al tener un número de electrones impares en los orbitales e_g se observa una deformación notable en el nodo. En el caso del cobalto se observa el fenómeno de compresión. En el caso del cobre, el cromo y el zinc se observa el fenómeno de elongación. Aunque el zinc no se caracteriza por mostrar el efecto de Jhan-Teller, una deformación similar se ha observado experimentalmente en compuestos metal orgánicos [147].

Al igual que se observa en el modelo de Wu et al.[83], en la Figura 26 se puede apreciar como el dibenzotiofeno tiende a formar un ángulo que se aproxima al recto respecto al enlace entre el metal y el azufre. Se piensa que esto se debe a que los anillos del DBT también interactúan como el nodo. Siendo así la atracción total la suma de las interacciones tipo pi y del enlace de coordinación entre el azufre y el metal. Sin embargo, en este modelo propuesto no se están tomando en cuenta las demás interacciones que afectan la posición del DBT en el poro como la

interacción entre los anillos del HKUST-1 y el DBT. Por lo tanto, más estudios son necesarios para saber con precisión como la interacción con el poro completo afecta la posición y la energía de enlace entre el HKUST-1 y el DBT. Se sugiere para futuros estudios modelar la interacción del DBT en poros de un MOF bimetálico, como se muestra en la Figura 27.

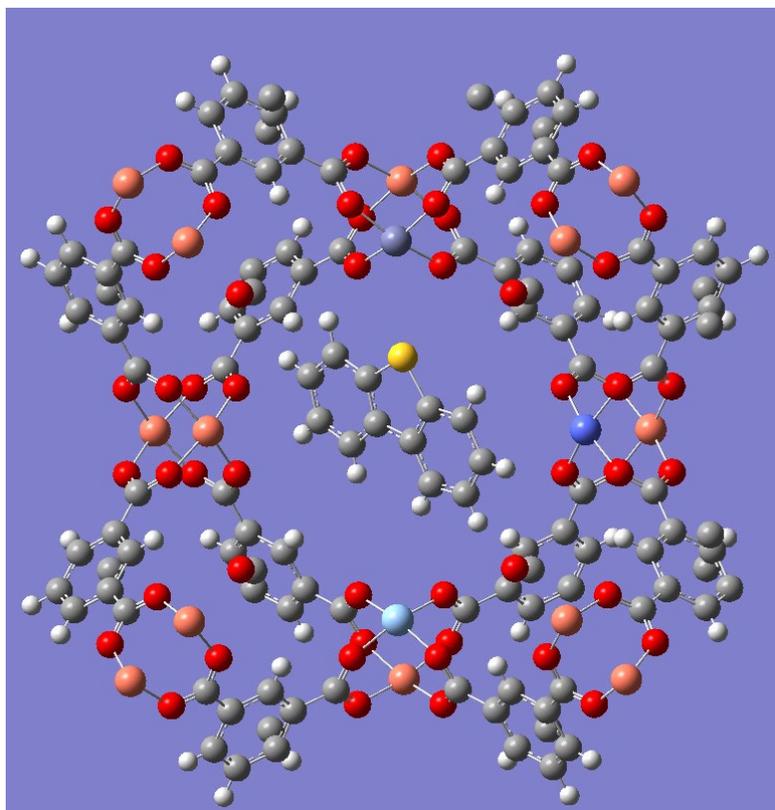


Figura 27. Poro de HKUST-1 intercambiando el Cu por diferentes metales.

7. Conclusiones

La generación de defectos, el aumento de la porosidad, el aumento de la estabilidad y el fácil acceso a los sitios activos son propiedades que se desean mejorar al planificar la síntesis de adsorbentes y catalizadores bimetálicos MOF o basados en MOF. Además, la combinación de MOF bimetálicos con materiales

variados es una estrategia prometedora para mejorar la estabilidad y la reciclabilidad, dos de los principales obstáculos para la introducción de MOF en los procesos de desulfuración industrial. La elección de los centros metálicos también es un factor crítico en el rendimiento del MOF. Los metales asequibles que logran una interacción significativa con derivados del tiofeno como Cu, Zn y Ag son altamente deseables en materiales de desulfuración.

Respecto al cálculo de energías, se logró crear un método que puede ser aplicado a otros metales para conocer como la varia la fuerza de interacción entre el DBT y el HKUST-1 al hacer el intercambio iónico. Sin embargo, este método no es suficiente para predecir como el uso de diferentes metales afecta el proceso de desulfuración. Por ejemplo, Saeedirad et al. [71] doparon el ZIF-8(Zn) con Co, y Cu, y aun que se uso el mismo método estos tuvieron diferente impacto de la red. Al hacer un análisis comparativo entre las energías de enlace y las capacidades de absorción usando lo mismos metales estas no incrementan proporcionalmente. De acuerdo con los cálculos realizados en el presente documento, el Co tiene una mayor atracción al DBT que el Cu. Sin embargo, en la prueba experimental el ZIF-8 dopado con Cu tiene mayor capacidad de absorción. De igual manera, de acuerdo con los cálculos realizados en el presente documento, el Zn tiene una mayor atracción al DBT que el Cu. Sin embargo, en la prueba experimental el ZIF-8 dopado con Cu tiene mayor capacidad de absorción. Por tanto, más experimentos son necesarios para predecir con mayor exactitud como el uso de diferentes metales afecta de proceso de ADS.

A pesar del considerable progreso de la sociedad en el control de las emisiones de óxidos de azufre, todavía existe una necesidad continua de desarrollar

catalizadores y materiales adsorbentes más eficientes y asequibles para ayudar en la desulfuración de los combustibles. Hasta la fecha, varios MOF bimetalicos y materiales basados en MOF se han probado únicamente a escala de laboratorio para procesos HDS, ODS, ADS y PVDS. No obstante, en los últimos años los MOF bimetalicos han mejorado significativamente su capacidad de desulfuración, tiempo de proceso y reutilización.

8. Referencias

- [1] Srivastava VC, Chandra Srivastava V, Srivastava VC. An Evaluation of Desulfurization Technologies for Sulfur Removal from Liquid Fuels. RSC Adv 2012;2:759. <https://doi.org/10.1039/c1ra00309g>.
- [2] United States Environmental Protection Agency. Sulfur Dioxide (SO₂) Pollution. Sulfur Dioxide Basics 2021. <https://www.epa.gov/so2-pollution/sulfur-dioxide-basics> (accessed September 12, 2021).
- [3] Agency EP. Effects of Acid Rain. Eff Acid Rain Ecosyst 2021. <https://www.epa.gov/acidrain/effects-acid-rain> (accessed September 12, 2021).
- [4] European Union. Amendment Directive 98/70/EC Relating to the Quality of Petrol and Diesel Fuels. Off Journall Eur Union 2003:10–9.
- [5] Nom--semarnat- NOM. Dof: 19/02/2018 2018.
- [6] Cerón M. Descarta CRE que en enero se complete abasto de diesel UBA. Transp y Tur 2018.
- [7] Shen Y, Li P, Xu X, Liu H. Selective adsorption for removing sulfur: a potential ultra-deep desulfurization approach of jet fuels. RSC Adv

- 2012;2:1700–11. <https://doi.org/10.1039/C1RA00944C>.
- [8] Akbari A, Omidkhah M, Towfighi Darian J. Facilitated and selective oxidation of thiophenic sulfur compounds using MoO_x/Al₂O₃-H₂O₂ system under ultrasonic irradiation. *Ultrason Sonochem* 2015;23:231–7. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2014.09.002>.
- [9] Stiefel EI. Chapter 1 Transition Metal Sulfur Chemistry : Biological and Industrial Significance and Key Trends Exxon Research and Engineering Company , Clinton Township , Route 22 East , Annandale , NJ 0 Transition metal sulfur (TMS) sites in biology comprise mono 1996.
- [10] Tanimu A, Alhooshani K. Advanced Hydrodesulfurization Catalysts: A Review of Design and Synthesis. *Energy & Fuels* 2019;33:2810–38. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.9b00354>.
- [11] Hossain MN, Park HC, Choi HS. A Comprehensive Review on Catalytic Oxidative Desulfurization of Liquid Fuel Oil. *Catal* 2019;9. <https://doi.org/10.3390/catal9030229>.
- [12] Crandall BS, Zhang J, Stavila V, Allendorf MD, Li Z. Desulfurization of Liquid Hydrocarbon Fuels with Microporous and Mesoporous Materials: Metal-Organic Frameworks, Zeolites, and Mesoporous Silicas. *Ind Eng Chem Res* 2019;58:19322–52. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.10.013>.
- [13] Liao F, Lo TWB, Tsang SCE. Recent Developments in Palladium-Based Bimetallic Catalysts. *ChemCatChem* 2015;7:1998. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/cctc.201500245>.
- [14] Quartararo J, Mignard S, Kasztelan S. Hydrodesulfurization and Hydrogenation Activities of Alumina-Supported Transition Metal Sulfides. *J*

- Catal 2000;192:307. <https://doi.org/https://doi.org/10.1006/jcat.2000.2825>.
- [15] Bezverkhy I, Afanasiev P, Danot M. Preparation of Highly Dispersed Pentlandites (M,M')₉S₈ (M, M' = Fe, Co, Ni) and Their Catalytic Properties in Hydrodesulfurization. *J Phys Chem B* 2004;108:7709.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1021/jp049692u>.
- [16] Venezia AM, La Parola V, Nicolì V, Deganello G. Effect of Gold on the HDS Activity of Supported Palladium Catalysts. *J Catal* 2002;212:56.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1006/jcat.2002.3778>.
- [17] Liao F, Lo TWB, Tsang SCE, Quartararo J, Mignard S, Kasztelan S, et al. Structure and Activity of Au–Pd/SiO₂ Bimetallic Catalyst for Thiophene Hydrodesulfurization. *J Catal* 2015;212:1549.
- [18] Herzing AA, Carley AF, Edwards JK, Hutchings GJ, Kiely CJ. Microstructural Development and Catalytic Performance of Au–Pd Nanoparticles on Al₂O₃ Supports: The Effect of Heat Treatment Temperature and Atmosphere. *Chem Mater* 2008;20:1492.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1021/cm702762d>.
- [19] Li H, Liu J, Li J, Hu Y, Wang W, Yuan D, et al. Promotion of the Inactive Iron Sulfide to an Efficient Hydrodesulfurization Catalyst. *ACS Catal* 2017;7:4805.
<https://doi.org/10.1021/acscatal.6b03495>.
- [20] Rajendran A, Cui TY, Fan HX, Yang ZF, Feng J, Li WY. A comprehensive review on oxidative desulfurization catalysts targeting clean energy and environment. *J Mater Chem A* 2020;8:2246–85.
<https://doi.org/10.1039/c9ta12555h>.
- [21] Wang D, Qian EW, Amano H, Okata K, Ishihara A, Kabe T. Oxidative

desulfurization of fuel oil: Part I. Oxidation of dibenzothiophenes using tert-butyl hydroperoxide. *Appl Catal A Gen* 2003;253:91–9.

[https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(03\)00528-3](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0926-860X(03)00528-3).

- [22] Mokhtar WNAW, Bakar WAWA, Ali R, Kadir AAA, Nur W, Wan A, et al. Development of bimetallic and trimetallic oxides doped on molybdenum oxide based material on oxidative desulfurization of diesel. *Arab J Chem* 2018;11:1201–8. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2016.04.020>.
- [23] Alvarez-Amparán MA, Cedeño-Caero L, Cortes-Jácome MA, Toledo-Antonio JA. Relationship between the catalytic activity and Mo–V surface species in bimetallic catalysts for the oxidative desulfurization of dibenzothiophenic compounds. *React Kinet Mech Catal* 2017;122:869–85. <https://doi.org/10.1007/s11144-017-1237-4>.
- [24] Shi Y, Liu G, Zhang B, Zhang X. Oxidation of refractory sulfur compounds with molecular oxygen over a Ce–Mo–O catalyst. *Green Chem* 2016;18:5273–9. <https://doi.org/10.1039/C6GC01357K>.
- [25] Saleh T. Simultaneous adsorptive desulfurization of diesel fuel over bimetallic nanoparticles loaded on activated carbon. *J Clean Prod* 2017;172. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.11.208>.
- [26] Lee KX, Wang H, Karakalos S, Tsilomelekis G, Valla JA. Adsorptive Desulfurization of 4,6-Dimethyldibenzothiophene on Bimetallic Mesoporous Zeolites: Effects of Cu and Ce Composition and Configuration. *Ind Eng Chem Res* 2019;58:18301–12. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b02346>.
- [27] CHU X, HU Y, LI J, LIANG Q, LIU Y, ZHANG X, et al. Desulfurization of Diesel Fuel by Extraction with [BF₄]⁻-based Ionic Liquids. *Chinese J Chem*

- Eng 2008;16. [https://doi.org/10.1016/S1004-9541\(09\)60010-0](https://doi.org/10.1016/S1004-9541(09)60010-0).
- [28] S. Beck J, C. Vartuli J, J. Roth W, E. Leonowicz M, T. Kresge C, D. Schmitt K, et al. A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates. *J Am Chem Soc* 1992;114:10834–43.
<https://doi.org/10.1021/ja00053a020>.
- [29] Laborde-Boutet C, Joly G, Nicolaos A, Thomas M, Magnoux P. Selectivity of Thiophene/Toluene Competitive Adsorptions onto NaY and NaX Zeolites. *Ind Eng Chem Res* 2006;45:6758–64. <https://doi.org/10.1021/ie060168e>.
- [30] Burrows AD. Mixed-component metal–organic frameworks (MC-MOFs): enhancing functionality through solid solution formation and surface modifications. *CrystEngComm* 2011;13:3623–42.
<https://doi.org/10.1039/C0CE00568A>.
- [31] Song W, Lai W, Chen Z, Cao J, Wang H, Lian Y, et al. Fabrication of 3D Porous Hierarchical NiMoS Flowerlike Architectures for Hydrodesulfurization Applications. *ACS Appl Nano Mater* 2018;1:442.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1021/acsnm.7b00299>.
- [32] Foo ML, Matsuda R, Kitagawa S. Functional Hybrid Porous Coordination Polymers. *Chem Mater* 2014;26:310–22. <https://doi.org/10.1021/cm402136z>.
- [33] Chen L, Gao Z, Li Y. Immobilization of Pd(II) on MOFs as a highly active heterogeneous catalyst for Suzuki–Miyaura and Ullmann-type coupling reactions. *Catal Today* 2015;245:122–8.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cattod.2014.03.074>.
- [34] Wu S, Chen L, Yin B, Li Y. “Click” post-functionalization of a metal–organic framework for engineering active single-site heterogeneous Ru(III) catalysts.

- Chem Commun 2015;51:9884–7. <https://doi.org/10.1039/C5CC02741A>.
- [35] Chen L, Rangan S, Li J, Jiang H, Li Y. A molecular Pd(ii) complex incorporated into a MOF as a highly active single-site heterogeneous catalyst for C–Cl bond activation. Green Chem 2014;16:3978–85. <https://doi.org/10.1039/C4GC00314D>.
- [36] Ji P, Song Y, Drake T, Veroneau SS, Lin Z, Pan X, et al. Titanium(III)-Oxo Clusters in a Metal–Organic Framework Support Single-Site Co(II)-Hydride Catalysts for Arene Hydrogenation. J Am Chem Soc 2018;140:433–40. <https://doi.org/10.1021/jacs.7b11241>.
- [37] Mondloch JE, Bury W, Fairen-Jimenez D, Kwon S, DeMarco EJ, Weston MH, et al. Vapor-Phase Metalation by Atomic Layer Deposition in a Metal–Organic Framework. J Am Chem Soc 2013;135:10294–7. <https://doi.org/10.1021/ja4050828>.
- [38] Chen L, Chen X, Liu H, Li Y. Encapsulation of Mono- or Bimetal Nanoparticles Inside Metal–Organic Frameworks via In situ Incorporation of Metal Precursors. Small 2015;11:2642–8. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/smll.201403599>.
- [39] Chen L, Chen H, Luque R, Li Y. Metal–organic framework encapsulated Pd nanoparticles: towards advanced heterogeneous catalysts. Chem Sci 2014;5:3708–14. <https://doi.org/10.1039/C4SC01847H>.
- [40] Aijaz A, Karkamkar A, Choi YJ, Tsumori N, Rönnebro E, Autrey T, et al. Immobilizing Highly Catalytically Active Pt Nanoparticles inside the Pores of Metal–Organic Framework: A Double Solvents Approach. J Am Chem Soc 2012;134:13926–9. <https://doi.org/10.1021/ja3043905>.

- [41] Feng L, Wang K-Y, Day GS, Zhou H-C. The chemistry of multi-component and hierarchical framework compounds. *Chem Soc Rev* 2019;48:4823–53. <https://doi.org/10.1039/C9CS00250B>.
- [42] Hao L, Hurlock MJ, Ding G, Zhang Q. Metal–Organic Frameworks Towards Desulfurization of Fuels. *Top Curr Chem* 2020;378:1–28. <https://doi.org/10.1007/s41061-020-0280-1>.
- [43] Chen L, Wang HF, Li C, Xu Q. Bimetallic metal-organic frameworks and their derivatives. *Chem Sci* 2020;11:5369–403. <https://doi.org/10.1039/d0sc01432j>.
- [44] Zhu Q-L, Xu Q. Metal–organic framework composites. *Chem Soc Rev* 2014;43:5468–512. <https://doi.org/10.1039/C3CS60472A>.
- [45] Lv X-L, Wang K, Wang B, Su J, Zou X, Xie Y, et al. A Base-Resistant Metalloporphyrin Metal–Organic Framework for C–H Bond Halogenation. *J Am Chem Soc* 2017;139:211–7. <https://doi.org/10.1021/jacs.6b09463>.
- [46] Tu J, Zeng X, Xu F, Wu X, Tian Y, Hou X, et al. Microwave-induced fast incorporation of titanium into UiO-66 metal–organic frameworks for enhanced photocatalytic properties. *Chem Commun* 2017;53:3361–4. <https://doi.org/10.1039/C7CC00076F>.
- [47] Mitchell L, Williamson P, Ehrlichová B, Anderson AE, Seymour VR, Ashbrook SE, et al. Mixed-Metal MIL-100(Sc,M) (M=Al, Cr, Fe) for Lewis Acid Catalysis and Tandem C–C Bond Formation and Alcohol Oxidation. *Chem – A Eur J* 2014;20:17185–97. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/chem.201404377>.
- [48] Bhadra BN, Jung SH. Oxidative desulfurization and denitrogenation of fuels

- using metal-organic framework-based/-derived catalysts. *Appl Catal B Environ* 2019;259:118021. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.118021>.
- [49] Piscopo CG, Granadeiro CM, Balula SS, Bošković D. Metal-Organic Framework-Based Catalysts for Oxidative Desulfurization. *ChemCatChem* 2020;12:4721–31. <https://doi.org/10.1002/cctc.202000688>.
- [50] Li J, Yang Z, Li S, Jin Q, Zhao J. Review on oxidative desulfurization of fuel by supported heteropolyacid catalysts. *J Ind Eng Chem* 2020;82:1–16. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2019.10.020>.
- [51] Rice AM, Leith GA, Ejegbavwo OA, Dolgoplova EA, Shustova NB. Heterometallic Metal–Organic Frameworks (MOFs): The Advent of Improving the Energy Landscape. *ACS Energy Lett* 2019;4:1938–46. <https://doi.org/10.1021/acseenergylett.9b00874>.
- [52] Subject Index. *Adsorbents Fundam Appl* 2003:403–10. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/047144409X.indsub>.
- [53] Kurisingal JF, Rachuri Y, Palakkal AS, Pillai RS, Gu Y, Choe Y, et al. Water-Tolerant DUT-Series Metal-Organic Frameworks: A Theoretical-Experimental Study for the Chemical Fixation of CO₂ and Catalytic Transfer Hydrogenation of Ethyl Levulinate to γ -Valerolactone. *ACS Appl Mater Interfaces* 2019;11:41458–71. <https://doi.org/10.1021/acsam.9b16834>.
- [54] Sarker M, Bhadra BN, Seo PW, Jung SH. Adsorption of benzotriazole and benzimidazole from water over a Co-based metal azolate framework MAF-5(Co). *J Hazard Mater* 2017;324:131–8. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.10.042>.
- [55] Hasan Z, Jung SH. Removal of hazardous organics from water using metal-

organic frameworks (MOFs): Plausible mechanisms for selective adsorptions. *J Hazard Mater* 2015;283:329–39.

<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.09.046>.

- [56] Khan NA, Hasan Z, Jhung SH. Ionic Liquid@MIL-101 Prepared via the Ship-in-Bottle Technique: Remarkable Adsorbents for the Removal of Benzothiophene from Liquid Fuel. *Chem Commun* 2016;52:2561.

<https://doi.org/10.1039/c5cc08896h>.

- [57] Haghghi M, Gooneh-Farahani S. Insights to the oxidative desulfurization process of fossil fuels over organic and inorganic heterogeneous catalysts: advantages and issues. *Environ Sci Pollut Res* 2020;27:39923–45.

<https://doi.org/10.1007/s11356-020-10310-4>.

- [58] Wang T, Fang Y, Dai W, Hu L, Ma N, Yu L. The Remarkable Adsorption Capacity of Zinc/Nickel/Copper-Based Metal-Organic Frameworks for Thiophenic Sulfurs. *RSC Adv* 2016;6:105827.

<https://doi.org/10.1039/c6ra22012f>.

- [59] Khan NA, Jhung SH. Adsorptive removal and separation of chemicals with metal-organic frameworks: Contribution of π -complexation. *J Hazard Mater* 2017;325:198–213. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.11.070>.

- [60] Yang J, Lutz M, Grzech A, Mulder FM, Dingemans TJ. Copper-based coordination polymers from thiophene and furan dicarboxylates with high isosteric heats of hydrogen adsorption. *CrystEngComm* 2014;16:5121–7.

<https://doi.org/10.1039/C4CE00145A>.

- [61] Sen S, Neogi S, Aijaz A, Xu Q, Bharadwaj PK. Structural variation in Zn(ii) coordination polymers built with a semi-rigid tetracarboxylate and different

- pyridine linkers: synthesis and selective CO₂ adsorption studies. *Dalt Trans* 2014;43:6100–7. <https://doi.org/10.1039/C3DT52977K>.
- [62] Luo J, Wang C, Liu J, Wei Y, Chao Y, Zou Y, et al. High-performance adsorptive desulfurization by ternary hybrid boron carbon nitride aerogel. *AIChE J* 2021;67. <https://doi.org/10.1002/aic.17280>.
- [63] Fei L, Rui J, Wang R, Lu Y, Yang X. Equilibrium and kinetic studies on the adsorption of thiophene and benzothiophene onto NiCeY zeolites. *RSC Adv* 2017;7:23011–20. <https://doi.org/10.1039/C7RA00415J>.
- [64] DING R, ZU Y, ZHOU C, WANG H, MO Z, QIN Y, et al. Insight into the correlation between the effective adsorption sites and adsorption desulfurization performance of CuNaY zeolite. *J Fuel Chem Technol* 2018;46:451–8. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S1872-5813\(18\)30020-3](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S1872-5813(18)30020-3).
- [65] Song H-L, Cui X-H, Song H-L, Gao H-J, Li F. Characteristic and Adsorption Desulfurization Performance of Ag-Ce Bimetal Ion-Exchanged Y Zeolite. *Ind Eng Chem Res* 2014;53:14452. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.10.013>.
- [66] Zu Y, Guo Z, Zheng J, Hui Y, Wang S, Qin Y, et al. Investigation of Cu(I)-Y zeolites with different Cu/Al ratios towards the ultra-deep adsorption desulfurization: Discrimination and role of the specific adsorption active sites. *Chem Eng J* 2020;380:122319. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122319>.
- [67] He QX, Jiang Y, Tan P, Liu XQ, Qin JX, Sun LB. Controlled Construction of Supported Cu⁺ Sites and Their Stabilization in MIL-100(Fe): Efficient

- Adsorbents for Benzothiophene Capture. *ACS Appl Mater Interfaces* 2017;9:29445–50. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b09300>.
- [68] Khan NA, Jung SH. Low-temperature loading of Cu⁺ species over porous metal-organic frameworks (MOFs) and adsorptive desulfurization with Cu⁺-loaded MOFs. *J Hazard Mater* 2012;237–238:180–185. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.08.025>.
- [69] Dai W, Hu J, Zhou LM, Li S, Hu X, Huang H. Removal of Dibenzothiophene with Composite Adsorbent MOF-5/Cu(I). *Energy Fuels* 2013;27:816. <https://doi.org/10.1021/ef3020662>.
- [70] Khan NA, Kim CM, Jung SH. Adsorptive desulfurization using Cu–Ce/metal–organic framework: Improved performance based on synergy between Cu and Ce. *Chem Eng J* 2017;311:20–7. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.11.067>.
- [71] Saeedirad R, Ganjali ST, Rashidi A, Bazmi M. Experimental and Computational Study of Organic Sulfur Removal Proficiency of (Ni, Cu, Co)-Doped ZIF-8 Adsorbents. *ChemistrySelect* 2020;5:231–43. <https://doi.org/10.1002/slct.201903233>.
- [72] Han X, Li H, Huang H, Zhao L, Cao L, Wang Y, et al. Effect of olefin and aromatics on thiophene adsorption desulfurization over modified NiY zeolites by metal Pd. *RSC Adv* 2016;6:75006–13. <https://doi.org/10.1039/C6RA15914A>.
- [73] Song H, Chang Y, Song H. Deep Adsorptive Desulfurization over Cu, Ce Bimetal Ion-Exchanged Y-Typed Molecule Sieve. *Adsorption* 2016;22:139. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10450-015-9731-3>.

- [74] Wang T, Li X, Dai W, Fang Y, Huang H. Enhanced adsorption of dibenzothiophene with zinc/copper-based metal-organic frameworks. *J Mater Chem A* 2015;3:21044–50. <https://doi.org/10.1039/c5ta05204a>.
- [75] Li YX, Jiang WJ, Tan P, Liu XQ, Zhang DY, Sun LB. What matters to the adsorptive desulfurization performance of metal - Organic frameworks? *J Phys Chem C* 2015;119:21969–77. <https://doi.org/https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b07546>.
- [76] Fihri A, Mahfouz R, Shahrani A, Taie I, Alabedi G. Pervaporative desulfurization of gasoline: A review. *Chem Eng Process Process Intensif* 2016;107:94–105. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2016.06.006>.
- [77] Jin W. Sulfur Odorous Compounds Removal by Pervaporation. In: Drioli E, Giorno L, editors. *Encycl. Membr.*, Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg; 2015, p. 1–2. https://doi.org/10.1007/978-3-642-40872-4_1320-1.
- [78] Ban S, Long K, Xie J, Sun H, Zhou H. Thiophene Separation with Silver-Doped Cu-BTC Metal-Organic Framework for Deep Desulfurization. *Ind Eng Chem Res* 2018;57:2956–66. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.7b04496>.
- [79] Takahashi A, H. Yang F, T. Yang R, Yang FH, Yang RT. New Sorbents for Desulfurization by π -Complexation: Thiophene/Benzene Adsorption. *Ind Eng Chem Res* 2002;41:2487. <https://doi.org/10.1021/ie0109657>.
- [80] Hernández-Maldonado AJ, Yang FH, Qi G, Yang RT. Desulfurization of Transportation Fuels by π -Complexation Sorbents: Cu(I)-, Ni(II)-, and Zn(II)-Zeolites. *Appl Catal, B* 2005;56:111. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2004.06.023>.

- [81] Yang FH, Hernandez-Maldonado AJ, Yang RT. Selective adsorption of organosulfur compounds from transportation fuels by π -complexation. *Sep Sci Technol* 2004;39:1717–32. <https://doi.org/10.1081/SS-120035937>.
- [82] Wang L, Zhao L, Xu C, Wang Y, Gao J. Screening of active metals for reactive adsorption desulfurization adsorbent using density functional theory. *Appl Surf Sci* 2017;399:440–50. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.11.160>.
- [83] Wu LM, Xiao J, Wu Y, Xian SK, Miao G, Wang HH, et al. A Combined Experimental/Computational Study on the Adsorption of Organosulfur Compounds over Metal-Organic Frameworks from Fuels. *Langmuir* 2014;30:1080.
- [84] Grant MJ, Booth A. A typology of reviews: An analysis of 14 review types and associated methodologies. *Health Info Libr J* 2009;26:91–108. <https://doi.org/10.1111/j.1471-1842.2009.00848.x>.
- [85] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Had and DJF. *Gaussian 09* 2009.
- [86] Dennington, Roy; Keith, Todd A.; Millam JM. *GaussView* 2016.
- [87] Vosko SH, Wilk L, Nusair M. Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis. *Can J Phys* 1980;58:1200–11. <https://doi.org/10.1139/p80-159>.
- [88] Lecklider T. Maintaining a healthy rhythm. *EE Eval Eng* 2011;50:36–9.
- [89] Becke AD. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact

- exchange. *J Chem Phys* 1993;98:5648–52. <https://doi.org/10.1063/1.464913>.
- [90] Hay PJ, Wadt WR. Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for K to Au including the outermost core orbitale. *J Chem Phys* 1985;82:299–310. <https://doi.org/10.1063/1.448975>.
- [91] Hariharan PC, Pople JA. The influence of polarization functions on molecular orbital hydrogenation energies. *Theor Chim Acta* 1973;28:213–22. <https://doi.org/10.1007/BF00533485>.
- [92] Hurley MM, Pacios LF, Christiansen PA, Ross RB, Ermler WC. Ab initio relativistic effective potentials with spin-orbit operators. II. K through Kr. *J Chem Phys* 1986;84:6840–53. <https://doi.org/10.1063/1.450689>.
- [93] Larabi C, Nielsen PK, Helveg S, Thieuleux C, Johansson FB, Brorson M, et al. Bulk Hydrodesulfurization Catalyst Obtained by Mo(CO)₆ Grafting on the Metal–Organic Framework Ni₂(2,5-Dihydroxoterephthalate). *ACS Catal* 2012;2:695. <https://doi.org/https://doi.org/10.1021/cs200530e>.
- [94] Hu T-L, Yu L, Cui W, Zhang Q, Li zhuofei, Shen Y. Atomic layer deposition of nano-scale molybdenum sulfide within a metal-organic framework for highly efficient hydrodesulfurization. *Mater Adv* 2021. <https://doi.org/10.1039/d0ma00955e>.
- [95] Wen C, Chen L, Xie Y, Bai J, Liang X. MOF-derived carbon-containing Fe doped porous CoP nanosheets towards hydrogen evolution reaction and hydrodesulfurization. *Int J Hydrogen Energy* 2021;46:33420–8. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.07.180>.
- [96] Xie Y, Chen L, Jin Q, Yun J, Liang X. MoS₂–Co₃S₄ hollow polyhedrons derived from ZIF-67 towards hydrogen evolution reaction and

hydrodesulfurization. *Int J Hydrogen Energy* 2019;44:24246–55.

<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.07.160>.

- [97] Ye G, Qi H, Li X, Leng K, Sun Y, Xu W. Enhancement of Oxidative Desulfurization Performance over UiO-66(Zr) by Titanium Ion Exchange. *ChemPhysChem* 2017;18:1903–8. <https://doi.org/10.1002/cphc.201700182>.
- [98] Khan NA, Bhadra BN, Jung SH. Heteropoly Acid-Loaded Ionic Liquid@metal-Organic Frameworks: Effective and Reusable Adsorbents for the Desulfurization of a Liquid Model Fuel. *Chem Eng J* 2018;334:2215. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.11.159>.
- [99] Piscopo CG, Voellinger L, Schwarzer M, Polyzoidis A, Bošković D, Loebbecke S. Continuous Flow Desulfurization of a Model Fuel Catalysed by Titanium Functionalized UiO-66. *ChemistrySelect* 2019;4:2806–9. <https://doi.org/10.1002/slct.201900342>.
- [100] Kim J, McNamara ND, Her TH, Hicks JC. Carbothermal reduction of Ti-modified IRMOF-3: An adaptable synthetic method to support catalytic nanoparticles on carbon. *ACS Appl Mater Interfaces* 2013;5:11479–87. <https://doi.org/10.1021/am404089v>.
- [101] Ye G, Wang H, Zeng X, Wang L, Wang J. Defect-rich bimetallic UiO-66(Hf-Zr): Solvent-free rapid synthesis and robust ambi(1) Ye, G.; Wang, H.; Zeng, X.; Wang, L.; Wang, J. Defect-Rich Bimetallic UiO-66(Hf-Zr): Solvent-Free Rapid Synthesis and Robust Ambient-Temperature Oxidative Desulfurization. *Appl Catal B Environ* 2021;299:120659. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2021.120659>.
- [102] Qi Z, Huang Z, Wang H, Li L, Ye C, Qiu T. In situ bridging encapsulation of a

- carboxyl-functionalized phosphotungstic acid ionic liquid in UiO-66: A remarkable catalyst for oxidative desulfurization. *Chem Eng Sci* 2020;225:115818. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2020.115818>.
- [103] Bhadra BN, Jung SH. Well-dispersed Ni or MnO nanoparticles on mesoporous carbons: preparation via carbonization of bimetallic MOF-74s for highly reactive redox catalysts. *Nanoscale* 2018;10:15035–47. <https://doi.org/10.1039/c8nr04262d>.
- [104] Sarker M, Bhadra BN, Shin S, Jung SH. TiO₂-Integrated Carbon Prepared via Pyrolysis of Ti-Loaded Metal-Organic Frameworks for Redox Catalysis. *ACS Appl Nano Mater* 2019;2:191–201. <https://doi.org/10.1021/acsnm.8b01841>.
- [105] Bhadra BN, Song JY, Khan NA, Jung SH. TiO₂-Containing Carbon Derived from a Metal-Organic Framework Composite: A Highly Active Catalyst for Oxidative Desulfurization. *ACS Appl Mater Interfaces* 2017;9:31192–202. <https://doi.org/10.1021/acscami.7b10336>.
- [106] Fazaeli R, Aliyan H, Moghadam M, Masoudinia M. Nano-rod catalysts: Building MOF bottles (MIL-101 family as heterogeneous single-site catalysts) around vanadium oxide ships. *J Mol Catal A Chem* 2013;374–375:46–52. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2013.03.020>.
- [107] Feng Z, Zhu Y, Zhou Q, Wu Y, Wu T. Magnetic WO₃/Fe₃O₄ as catalyst for deep oxidative desulfurization of model oil. *Mater Sci Eng B* 2019;240:85–91. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.mseb.2019.01.009>.
- [108] Layegh M, Ghodsi FE, Hadipour H. Improving the electrochemical response of nanostructured MoO₃ electrodes by Co doping: Synthesis and

characterization. *J Phys Chem Solids* 2018;121:375–85.

<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jpccs.2018.05.044>.

- [109] Liu Y-YY, Leus K, Sun Z, Li X, Depauw H, Wang A, et al. Catalytic oxidative desulfurization of model and real diesel over a molybdenum anchored metal-organic framework. *Microporous Mesoporous Mater* 2019;277:245–52.

<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2018.11.004>.

- [110] Bagheri M, Masoomi MY, Morsali A. A MoO₃-metal-organic framework composite as a simultaneous photocatalyst and catalyst in the PODS process of light oil. *ACS Catal* 2017;7:6949–56.

<https://doi.org/10.1021/acscatal.7b02581>.

- [111] Dedual G, Macdonald MJ, Alshareef A, Wu Z, Tsang DCW, Yip ACK.

Requirements for effective photocatalytic oxidative desulfurization of a thiophene-containing solution using TiO₂. *J Environ Chem Eng*

2014;2:1947–55. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2014.08.012>.

- [112] Li SW, Wang W, Zhao JS. Catalytic oxidation of DBT for ultra-deep desulfurization under MoO₃ modified magnetic catalyst: The comparison influence on various morphologies of MoO₃. *Appl Catal A Gen* 2020;602.

<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2020.117671>.

- [113] Li SW, Wang W, Zhao JS. Highly effective oxidative desulfurization with magnetic MOF supported W-MoO₃ catalyst under oxygen as oxidant. *Appl Catal B Environ* 2020;277:119224.

<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2020.119224>.

- [114] Shi S, Li YX, Li SS, Liu XQ, Sun LB. Fabrication of Cu⁺ sites in confined spaces for adsorptive desulfurization by series connection double-solvent

strategy. *Green Energy Environ* 2022;7:345–51.

<https://doi.org/10.1016/j.gee.2020.10.009>.

- [115] Tian F, Qiao C, Zheng R, Ru Q, Sun X, Zhang Y, et al. Synthesis of bimetallic–organic framework Cu/Co-BTC and the improved performance of thiophene adsorption. *RSC Adv* 2019;9:15642–7.
<https://doi.org/10.1039/C9RA02372K>.
- [116] Chen M, Chen J, Liu Y, Liu J, Li L, Yang B, et al. Enhanced adsorption of thiophene with the GO-modified bimetallic organic framework Ni-MOF-199. *Colloids Surfaces A Physicochem Eng Asp* 2019;578:123553.
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.06.019>.
- [117] Gao Y, Wu J, Xiong X, Yan N, Ma N, Dai W. Enhanced Dibenzothiophene Capture with Multimetal-Organic Frameworks in the Presence of Benzene and Octane. *Ind Eng Chem Res* 2020;59:7849–56.
<https://doi.org/10.1021/acs.iecr.0c00203>.
- [118] Cao Y, Lu S, Cui W, Xu Y, Cao Z, Zeng Y. Adsorption Desulfurization via π -Complexation with Ag⁺-Exchanged Anionic Metal-Organic Framework. *Ind Eng Chem Res* 2019;58:6704–11. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b00617>.
- [119] Zhang P, Xu Y, Guo K, Yin Y, Wang J, Zeng Y. Hierarchical-pore UiO-66 modified with Ag⁺ for π -complexation adsorption desulfurization. *J Hazard Mater* 2021;418:126247. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.126247>.
- [120] Han Y, Sinnwell MA, Teat SJ, Sushko ML, Bowden ME, Miller QRS, et al. Desulfurization Efficiency Preserved in a Heterometallic MOF: Synthesis and Thermodynamically Controlled Phase Transition. *Adv Sci* 2019;6:1–8.
<https://doi.org/10.1002/adv.201802056>.

- [121] Ban S, Long K, Xie J, Sun H, Zhou H. Thiophene Separation with Silver-Doped Cu-BTC Metal–Organic Framework for Deep Desulfurization. *Ind Eng Chem Res* 2018;57:2956. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.7b04496>.
- [122] Lu S, Xu Y, Zhang X, Zeng Y. High-Throughput Screening of Computation-Ready Experimental-MOFs for Adsorptive Desulfurization. *Ind Eng Chem Res* 2020;59:11681–90. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.0c01096>.
- [123] Tan P, Xie XY, Liu XQ, Pan T, Gu C, Chen PF, et al. Fabrication of magnetically responsive HKUST-1/Fe₃O₄ composites by dry gel conversion for deep desulfurization and denitrogenation. *J Hazard Mater* 2017;321:344–52. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.09.026>.
- [124] Ahmed I, Jhung SH. Adsorptive Desulfurization and Denitrogenation Using Metal-Organic Frameworks. *J Hazard Mater* 2016;301:259. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.08.045>.
- [125] Yang K, Yan Y, Chen W, Kang H, Han Y, Zhang W, et al. The high performance and mechanism of metal–organic frameworks and their composites in adsorptive desulfurization. *Polyhedron* 2018;152:202–15. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2018.06.036>.
- [126] Aslam S, Subhan F, Yan Z, Etim UJ, Zeng J. Dispersion of Nickel Nanoparticles in the Cages of Metal-Organic Framework: An Efficient Sorbent for Adsorptive Removal of Thiophene. *Chem Eng J* 2017;315:469. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.01.047>.
- [127] Dai W, Tian N, Liu C, Yu L, Liu Q, Ma N, et al. (Zn, Ni, Cu)-BTC Functionalized with Phosphotungstic Acid for Adsorptive Desulfurization in the Presence of Benzene and Ketone. *Energy Fuels* 2017;31:13502.

<https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b02851>.

- [128] Qin L, Zhou Y, Li D, Zhang L, Zhao Z, Zuhra Z, et al. Highly Dispersed HKUST-1 on Millimeter-Sized Mesoporous γ -Al₂O₃ Beads for Highly Effective Adsorptive Desulfurization. *Ind Eng Chem Res* 2016;55:7249–58. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.6b01001>.
- [129] Mueller U, Schubert M, Teich F, Puetter H, Schierle-Arndt K, Pastré J. Metal–organic frameworks—prospective industrial applications. *J Mater Chem* 2006;16:626–36. <https://doi.org/10.1039/B511962F>.
- [130] Aslam S, Subhan F, Yan Z, Peng P, Qiao K, Xing W, et al. Facile Fabrication of Ni-Based KIT-6 for Adsorptive Desulfurization. *Chem Eng J* 2016;302:239. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.05.041>.
- [131] Subhan F, Liu BS. Acidic Sites and Deep Desulfurization Performance of Nickel Supported Mesoporous ALMCM-41 Sorbents. *Chem Eng J* 2011;178:69. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.10.013>.
- [132] Huang C, Zhao Z, Ping E, Zhang L, Zhou Y, Qin L. Combination of coordinatively unsaturated metal sites and silver nano-particles in a Ni-based metal-organic framework for adsorptive desulfurization. *Microporous Mesoporous Mater* 2021;323:111241. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2021.111241>.
- [133] Khan NA, Hasan Z, Jhung SH. Adsorptive Removal of Hazardous Materials Using Metal-Organic Frameworks (MOFs): A Review. *J Hazard Mater* 2013;244–245:444.
- [134] Jin T, Yang Q, Meng C, Xu J, Liu H, Hu J, et al. Promoting desulfurization capacity and separation efficiency simultaneously by the novel magnetic

Fe₃O₄@PAA@MOF-199. RSC Adv 2014;4:41902–9.

<https://doi.org/10.1039/c4ra06515h>.

- [135] Chen M, Liu J, Liu Y, Ding Y, Chen J, Yang B, et al. Magnetic hybridized Fe₃O₄/HKUST-1 composite modified with graphite oxide to remove thiophene from model fuels. *Pet Sci Technol* 2019;37:2260–8.
<https://doi.org/10.1080/10916466.2019.1633346>.
- [136] Hasan Z, Jhung SH. Facile Method to Disperse Nonporous Metal Organic Frameworks: Composite Formation with a Porous Metal Organic Framework and Application in Adsorptive Desulfurization. *ACS Appl Mater Interfaces* 2015;7:10429–35. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b01642>.
- [137] Liang X, Zhang Y, Qu Y, Han Y, Wang X, Cheng A, et al. Synthesis of HKUST-1 and Zeolite Beta Composites for Deep Desulfurization of Model Gasoline. *RSC Adv* 2018;8:13750. <https://doi.org/10.1039/c8ra01490f>.
- [138] Huo Q, Li J, Qi X, Liu G, Zhang X, Zhang B, et al. Cu, Zn-embedded MOF-derived bimetallic porous carbon for adsorption desulfurization. *Chem Eng J* 2019;378:122106. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122106>.
- [139] Du L, Yang J, Xu X. Highly Enhanced Adsorption of Dimethyl Disulfide from Model Oil on MOF-199/Attapulgite Composites. *Ind Eng Chem Res* 2019;58:2009–16. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.8b04277>.
- [140] Song Y, Yang D, Yu S, Teng X, Chang Z, Pan F, et al. Hybrid membranes with Cu(II) loaded metal organic frameworks for enhanced desulfurization performance. *Sep Purif Technol* 2019;210:258–67.
<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.08.018>.
- [141] Zhang Y, Jiang Z, Song JJ, Song JJ, Pan F, Zhang P, et al. Elevated

- Pervaporative Desulfurization Performance of Pebax-Ag+@MOFs Hybrid Membranes by Integrating Multiple Transport Mechanisms. *Ind Eng Chem Res* 2019;58:16911–21. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b03064>.
- [142] Zhang Y, Song J, Pan F, Li Y, Zhao J, Wang S, et al. Constructing high-efficiency facilitated transport pathways via embedding heterostructured Ag+@MOF/GO laminates into membranes for pervaporative desulfurization. *Sep Purif Technol* 2020;245:116858. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.116858>.
- [143] Hamisu AM, Ariffin A, Wibowo AC. Cation exchange in metal-organic frameworks (MOFs): The hard-soft acid-base (HSAB) principle appraisal. *Inorganica Chim Acta* 2020;511:119801. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2020.119801>.
- [144] Sava Gallis DF, Parkes M V., Greathouse JA, Zhang X, Nenoff TM. Enhanced O₂ selectivity versus N₂ by partial metal substitution in Cu-BTC. *Chem Mater* 2015;27:2018–25. <https://doi.org/10.1021/cm5042293>.
- [145] Aldrich S. Basolite® C 300 n.d. <https://www.sigmaaldrich.com/MX/es/product/aldrich/688614> (accessed June 13, 2022).
- [146] Palcheva R, Spojakina A, Jiratova K, Kaluza L. Effect of Co on HDS Activity of Alumina-supported Heteropolymolybdate. *Catal Letters* 2010;137:216–23. <https://doi.org/10.1007/s10562-010-0361-9>.
- [147] Prout K, Edwards A, Mtetwa V, Murray J, Saunders JF, Rossotti FJC. Structure and Stability of Carboxylate Complexes. 20. Diaqua Bis(methoxyacetato) Complexes of Nickel(II), Copper(II), and Zinc(II): A

Structural Study of the Dynamic Pseudo-Jahn-Teller Effect. *Inorg Chem*
1997;36:2820–5. <https://doi.org/10.1021/ic9613467>.