

Nghiên cứu tổng hợp vật liệu khung cơ kim MIL-101 (Cr) và ứng dụng trong hấp phụ khí CO

The synthesis of metal-organic framework MIL-101 (Cr) and its application in CO adsorption

Nguyễn Thị Thu^a, Trần Ngọc^{b,c}, Nguyễn Thị Hiệp^{b,c}, Trần Nguyên Tiến^{c,d*}
Nguyen Thi Thu^a, Tran Ngo^{b,c}, Nguyen Thi Hiep^{b,c}, Tran Nguyen Tien^{c,d*}

^aKhoa Dược, Đại học Duy Tân, Đà Nẵng, Việt Nam

^aDepartment of Pharmacy, Duy Tan University, 550000, Da Nang, Vietnam

^bTrung tâm Khoa học Vật liệu, Viện Nghiên cứu và Phát triển Công nghệ Cao, Đại học Duy Tân, Đà Nẵng, Việt Nam

^bCenter for Materials Science, Institute of Research and Development, Duy Tan University, 550000, Da Nang, Vietnam

^cKhoa Môi trường và Khoa học Tự nhiên, Đại học Duy Tân, Đà Nẵng, Việt Nam

^cFaculty of Environment and Natural Sciences, Duy Tan University, 550000, Da Nang, Vietnam

^dTrung tâm Hóa học Tiên tiến, Viện Nghiên cứu và Phát triển Công nghệ Cao, Đại học Duy Tân, Đà Nẵng, Việt Nam

^dCenter for Advanced Chemistry, Institute of Research and Development, Duy Tan University, 550000, Da Nang, Vietnam

(Ngày nhận bài: 20/02/2023, ngày phản biện xong: 23/4/2023, ngày chấp nhận đăng: 09/5/2023)

Tóm tắt

Vật liệu khung hữu cơ kim loại (Metal-Organic Frameworks-MOFs) là loại vật liệu được cấu thành từ các cụm nguyên tử (cluster) kim loại và các cầu nối hữu cơ (ligand). MIL-101 (Material of Institute Lavoisier-101) là một loại MOFs điển hình với nhiều ưu điểm như bền cơ, bền nhiệt, diện tích bề mặt riêng cao. Chúng tôi tổng hợp các tinh thể MIL-101 (Cr) từ muối Cr(III) nitrate và axit terephthalic (H₂BDC) với sự có mặt của N,N dimethylformamide (DMF) ở nhiệt độ cao. Các mẫu vật liệu sau khi tổng hợp được khảo sát bằng nhiều phương pháp khác nhau bao gồm XRD, SEM, BET và TGA. Sau đó, MIL-101 (Cr) được đánh giá khả năng hấp phụ CO tại các nhiệt độ khác nhau 288K, 298K, 308K, 318K. Kết quả cho thấy MIL-101 (Cr) có nhiều tiềm năng trong lĩnh vực hấp phụ CO với dung lượng hấp phụ cực đại tại 298K đạt 1,89mmol/g.

Từ khóa: Vật liệu khung cơ kim; CO₂; MIL-101; Hấp phụ.

Abstract

Metal-Organic Frameworks (MOFs) materials were constructed by composed of metal clusters and organic ligands. MIL-101 (Material of Institute Lavoisier) is a typical type of MOFs with many advantages such as mechanical, thermal stability and high specific surface area. We synthesized MIL-101(Cr) nanocrystals from Cr(III) nitrate salt and terephthalic acid (H₂BDC) in the presence of N,N dimethylformamide (DMF) solvent at high temperature. The synthesized material samples were investigated by various methods including XRD, SEM, BET and TGA. MIL-101 (Cr) was investigated for its ability to adsorb CO at different temperatures of 288K, 298K, 308K, 318K. The results showed that MIL-101 (Cr) has great potential in CO adsorption with the maximum adsorption capacity at 298K reached 1.89mmol/g.

Keywords: Metal organic framework; CO₂; MIL-101; adsorption;

*Tác giả liên hệ: Trần Nguyên Tiến; Khoa Môi trường và Khoa học Tự nhiên, Đại học Duy Tân, Đà Nẵng, Việt Nam; Trung tâm Hóa học Tiên tiến, Viện Nghiên cứu và Phát triển Công nghệ Cao, Đại học Duy Tân, Đà Nẵng, Việt Nam
Email: trannguyentien@duytan.edu.vn

1. Đặt vấn đề

Carbon monoxide (CO) được sử dụng trong công nghiệp như một nguồn nguyên liệu chính để sản xuất nhiều loại hóa chất khác nhau như methane, phosgene, acetic acid, formic acid, và dimethylformamide [1,2]. Nguồn CO hiện nay chủ yếu thu được từ khí thải của các quá trình luyện thép, khí hóa than đá và reforming hơi nước khí tự nhiên. Chỉ tính riêng tại Trung Quốc, mỗi năm có hơn 15 triệu tấn CO thải ra từ các nhà máy luyện thép. Mặt khác, trên thực tế CO là một loại khí rất độc gây ra thương vong ngay cả khi ở nồng độ cực thấp [3,4]. Đặc biệt là ở nước ta khi mà ô nhiễm CO xảy ra ngay cả trong sinh hoạt hàng ngày của người dân (đốt than sưởi ấm, khí thải động cơ...). CO có ái lực với hemoglobin (Hb) trong hồng cầu mạnh gấp 230-270 lần so với oxy nên khi được hít vào phổi, CO sẽ gắn chặt với Hb thành COHb làm cho máu không thể chuyên chở oxy đến tế bào gây ra tử vong. Từ các lý do trên, việc hấp phụ thu hồi và loại bỏ CO khỏi không khí để đáp ứng yêu cầu trong sản xuất công nghiệp và bảo vệ cộng đồng là điều cần thiết.

Có nhiều phương pháp được các nhà nghiên cứu đưa ra để loại bỏ CO như chưng cất dùng hơi lạnh, màng lọc, hấp phụ hóa học, hấp phụ [5-8]. Trong đó, hấp phụ được đánh giá là phương pháp đơn giản, hiệu quả và ít tiêu tốn nhất về năng lượng cũng như chi phí. Đối với quá trình phân tách bằng hấp phụ, chất hấp phụ đóng vai trò quyết định đến toàn bộ quá trình [9,10]. Các loại chất hấp phụ cổ điển thường được dùng để hấp phụ CO gồm có zeolites, than hoạt tính, boehmite, silica... [11-13]. Tuy nhiên những vật liệu này đều có nhiều nhược điểm khác nhau như diện tích bề mặt riêng thấp, độ bền thấp hoặc khả năng hấp phụ không cao [7].

Những năm gần đây, MOFs được biết đến như một loại vật liệu lỗ xốp mới với rất nhiều ứng dụng trong các lĩnh vực khác nhau như xúc tác, hấp phụ, màng lọc, cảm biến, lưu trữ và vận chuyển thuốc... [14,15]. So với các loại vật

liệu lỗ xốp truyền thống khác, MOFs nổi bật với nhiều ưu điểm để hấp phụ khí như diện tích bề mặt riêng cao, bền cơ, bền nhiệt, có thể thay đổi kích thước, hình dạng lỗ xốp, đa dạng về cấu trúc và biến đổi linh hoạt [16]. MOFs đã được sử dụng để hấp phụ và phân tách rất nhiều các loại khí khác nhau như CO₂, H₂, N₂, CO, CH₄, C₂H₄, C₃H₆, C₃H₈... Cấu trúc đơn tà MIL-101 (Cr) có công thức hóa học là Cr₃(F,OH)-(H₂O)₂O[(O₂C)-C₆H₄-(CO₂)₃·nH₂O (n ≈ 25) bao gồm các chuỗi bát diện CrO₆ được kết nối với các anion benzen dicarboxylat, một loại MOFs, đã thu hút rất nhiều sự chú ý của các nhà nghiên cứu để ứng dụng vào lĩnh vực hấp phụ khí, vì loại crom terephthalate này có một lượng lớn kích thước mao quản (29 và 34Å) và diện tích bề mặt riêng đạt tới hơn 2500m²/g [17]. Tính ổn định nhiệt và khả năng chống ẩm cao cũng làm cho vật liệu này dễ dàng thích ứng với nhiều điều kiện làm việc khác nhau. Để tìm hiểu rõ hơn nhưng tính chất đặc trưng của MIL-101 (Cr) cũng như sự quan trọng của hệ thống lỗ xốp trong khả năng hấp phụ khí, trong nghiên cứu này, chúng tôi trình bày những kết quả nghiên cứu về quá trình tổng hợp và ứng dụng hấp phụ CO của vật liệu MIL-101 (Cr).

2. Thực nghiệm

2.1. Tổng hợp MIL-101 (Cr)

4g Cr (NO₃)₃·9H₂O, 1,64 g axit terephthalic, 0,33mL dung dịch HF, 48mL nước khử ion, được trộn đều và khuấy ở 40°C trong 15 phút. Sau đó, được đưa vào Teflon autoclave, đậy kín và sử dụng lò đối lưu gia nhiệt ở 150°C trong 12 giờ. Sau phản ứng, chất rắn được làm nguội tự nhiên đến nhiệt độ môi trường. Sản phẩm xanh lam được ly tâm, lọc và tinh chế bằng cách rửa trong N,N-dimethylformamide (DMF) và methanol. Cuối cùng, sấy khô ở 70°C qua đêm để thu được MIL-101 (Cr) [18].

2.2. Nghiên cứu đặc trưng vật liệu

Đặc trưng hình thái học của các hạt tinh thể MIL-101 (Cr) được xác định bằng phương pháp

hiển vi điện tử quét (SEM) trên máy Leo-Supra 55 tại thế gia tốc 15kV. Thành phần tinh thể của MIL-101 (Cr) được xác định bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD) trên máy Rigaku MAC-18XHF (Nhật Bản) với đầu dò (Detector) D/teX Ultra 250, dùng bức xạ của Cu-K, tại điện thế gia tốc 40kV, cường độ dòng 30mA, khoảng quét 2θ từ 3° đến 60° với tốc độ quét $3^\circ/\text{phút}$. Phân tích nhiệt trọng trường (TGA) để đánh giá độ bền nhiệt của vật liệu, thu được trên máy Perkin-Elmer TGA 8000. Diện tích bề mặt riêng và các đặc trưng mao quản được xác định bằng phương pháp đẳng nhiệt hấp phụ/khử hấp phụ N_2 ở 77K trên thiết bị BELSORP-max, BEL Japan.

2.3. Khảo sát khả năng hấp phụ CO

Các đường đẳng nhiệt hấp phụ CO của vật liệu sau khi tổng hợp được thực hiện tại các nhiệt độ nằm trong khoảng $288 \div 318\text{K}$ được xây dựng bằng phương pháp thể tích tiêu chuẩn trên máy BELSORP-mini II với áp suất từ 0 đến 1bar. Nhiệt độ hấp phụ được duy trì bằng một bể điều nhiệt với độ chính xác $\pm 0,01\text{K}$. Trong thí nghiệm này He (99,999%) được sử dụng để xác định thể tích trống của hệ, CO (99,99%) được sử dụng làm khí bị hấp phụ. Khối lượng mẫu sử dụng cho mỗi lần đo là khoảng 0,05g. Trước mỗi phép đo, mẫu vật liệu được hoạt hóa (degas) ở 423K trong 12h.

Mô hình hấp phụ Langmuir-Freundlich (LF) được sử dụng để mô tả và phân tích các đường cong hấp phụ của các khí trên chất hấp phụ. Phương trình LF có thể được biểu diễn như sau [19]:

$$Q = Q_m \frac{KP^n}{1 + KP^n}$$

Trong đó: Q là dung lượng hấp phụ tại áp suất cân bằng P

Q_m là dung lượng hấp phụ cực đại

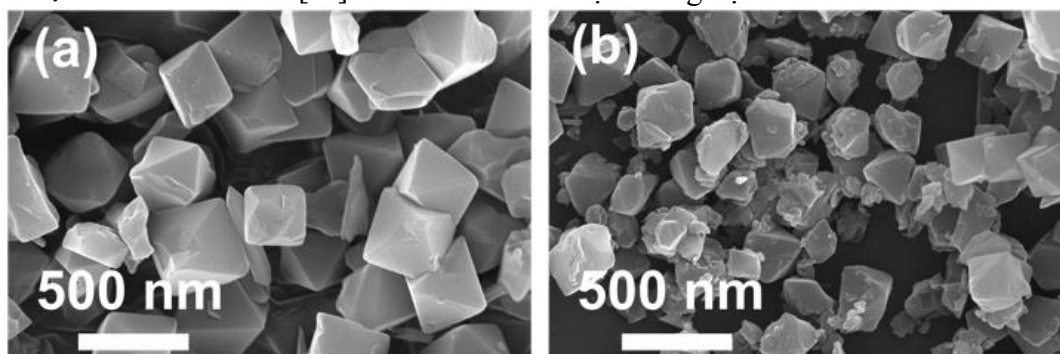
K là hằng số Langmuir-Freundlich

n là hằng số thực nghiệm đặc trưng cho tính không đồng nhất của bề mặt chất hấp phụ.

Vật liệu sau khi hấp phụ được thu hồi và giải hấp phụ ở nhiệt độ 150°C trong môi trường chân không 2h. Sau đó tiến hành tái hấp phụ như lần hấp phụ đầu tiên. Chu trình giải hấp phụ và tái hấp phụ được tiến hành lặp lại 5 lần để đánh giá khả năng tái sinh và tái sử dụng của vật liệu.

3. Kết quả và thảo luận

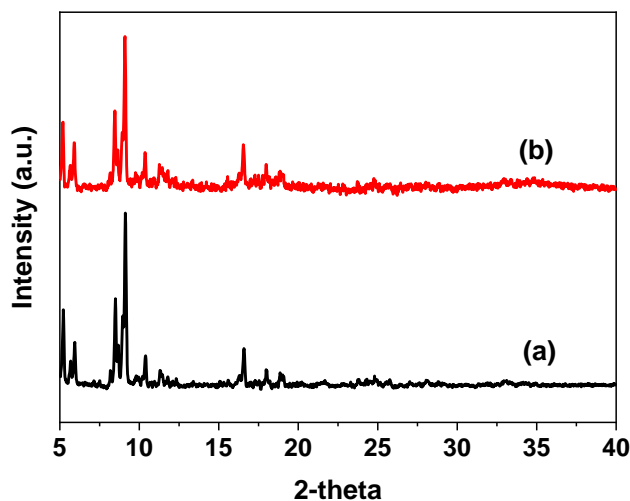
Hình thái cấu trúc bề mặt của các hạt tinh thể kích thước nano MIL-101 (Cr) trước và sau khi thực hiện hấp phụ CO được quan sát bởi kính hiển vi điện tử quét (SEM) và thể hiện trên Hình 1. Hình 1a cho thấy tuy vẫn còn một ít tạp chất xuất hiện sau khi tổng hợp, các hạt MIL-101 (Cr) cho thấy sự phân tán tốt với kích thước trung bình từ 400-600nm, là các khối bát diện hình chóp điển hình, với các mặt, cạnh và góc tương đối rõ ràng. Bên cạnh đó, sau khi thực hiện hấp phụ CO, các hạt MIL-101 (Cr) vẫn phân tán tốt, không chất đống. Hình thái và cấu trúc không có sự thay đổi đáng kể ngoại trừ xuất hiện một vài tạp chất trên bề mặt (Hình 1b). Điều này cho thấy sự ổn định và độ bền cao của các hạt MIL-101 (Cr) trong các điều kiện thí nghiệm.



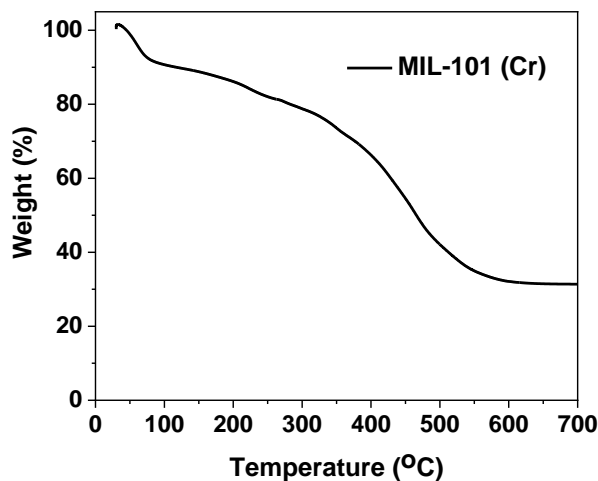
Hình 1. Hình ảnh SEM của vật liệu MIL-101 (Cr) trước (a) và sau (b) khi hấp phụ CO.

Hình 2 là giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD) của MIL-101 (Cr) trước và sau khi thực hiện hấp phụ CO. Các đỉnh đặc trưng của MIL-101 (Cr) đều xuất hiện ở các góc $2\theta = 5,3; 8,0; 8,8; 10,2;$ và $16,8$. Kết quả này phù hợp với những nghiên cứu trước đây [14,18]. Sau khi thực hiện

hấp phụ CO, ngoại trừ một sự khác biệt nhỏ về cường độ, các đỉnh đặc trưng của vật liệu vẫn rõ ràng, sắc nét. Kết quả này khẳng định thêm cho độ ổn định cao của vật liệu sau khi hấp phụ CO như đã nêu ở kết quả SEM.



Hình 2. Phổ XRD của vật liệu MIL-101 (Cr) trước (a) và sau (b) khi hấp phụ CO.



Hình 3. Phổ TGA của vật liệu MIL-101 (Cr)

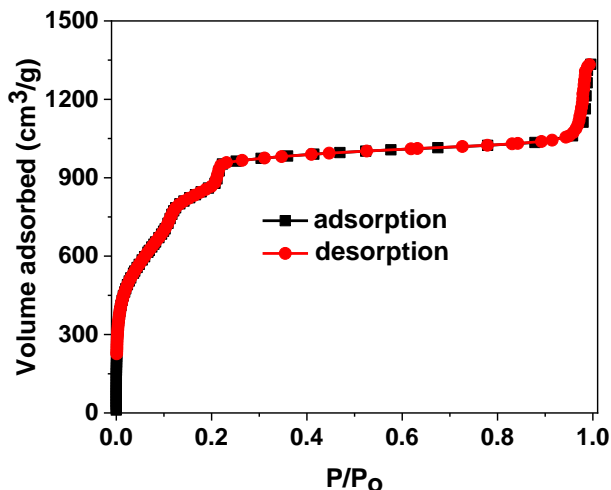
Độ bền và khả năng ổn định nhiệt của vật liệu MIL-101 (Cr) được xác định bởi kết quả phân tích nhiệt trọng trường (TGA). Từ giản đồ TGA hiển thị trên Hình 3, chúng ta có thể thấy giai đoạn mất khối lượng ở khoảng nhiệt độ nhỏ hơn 300°C ứng với việc loại bỏ H_2O , sự phân hủy của dung môi DMF và phối tử (H_2BDC). Còn giai đoạn mất khối lượng ở trên 300°C có thể gán cho sự phân hủy cấu trúc của MIL-101 [17,18]. Sự giảm nhẹ của khối lượng MIL-101(Cr) được quan sát thấy trong khoảng

nhiệt độ 500°C - 650°C . Khi nhiệt độ vượt quá 650°C , khối lượng mẫu gần như không thay đổi, xác nhận khả năng ổn định nhiệt tốt của MIL-101 (Cr).

Hình 4 biểu diễn đường đẳng nhiệt hấp phụ-giải hấp phụ N_2 của MIL-101 (Cr). MIL-101 (Cr) có đường hấp phụ và giải hấp phụ đẳng nhiệt N_2 ở 77K thuộc loại I theo IUPAC [18], chứng tỏ vật liệu MIL-101 (Cr) có kích thước lỗ xốp cỡ micro. Diện tích bề mặt và tổng thể tích lỗ xốp của vật liệu được xác định theo mô

hình BET lần lượt là $2908\text{m}^2/\text{g}$ và $2.05\text{cm}^3/\text{g}$.
 Kết quả cho thấy vật liệu có độ xốp cao phù

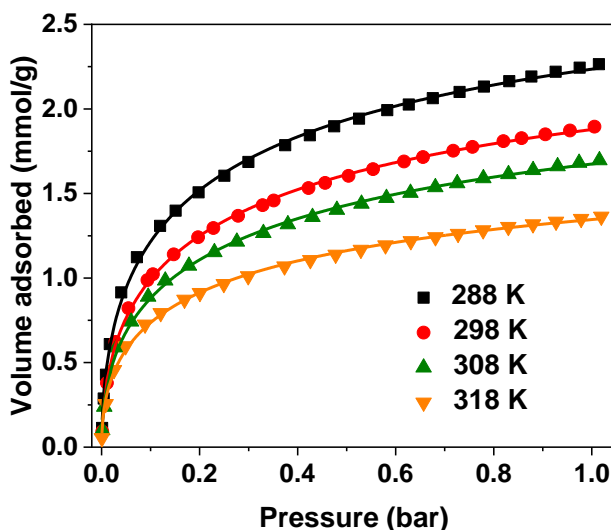
hợp cho các ứng dụng trong hấp phụ và phân tích khí.



Hình 4. Đường đẳng nhiệt hấp phụ và giải hấp phụ N_2 ở 77K của MIL-101 (Cr)

Để khảo sát khả năng hấp phụ CO của các hạt tinh thể MIL-101 (Cr) sau khi tổng hợp, các đường đẳng nhiệt hấp phụ trong khoảng áp suất $0 \div 1\text{bar}$ ở các nhiệt độ khác nhau được thiết lập. Hình 6 trình bày các đường đẳng nhiệt hấp phụ CO tại các nhiệt độ 288, 298, 308, 318K. Có thể thấy dung lượng hấp phụ CO của MIL-101 (Cr) tăng khi áp suất tăng từ 0 đến 1 bar và đạt dung lượng hấp phụ cực đại $2,23\text{mmol/g}$ tại 288K. Sau đó, khi tăng nhiệt độ thì dung lượng hấp phụ CO của MIL-101 (Cr) giảm dần và nhỏ nhất là $1,36\text{mmol/g}$ tại 318K. Để mô tả các số liệu đẳng nhiệt hấp phụ, mô hình đẳng nhiệt

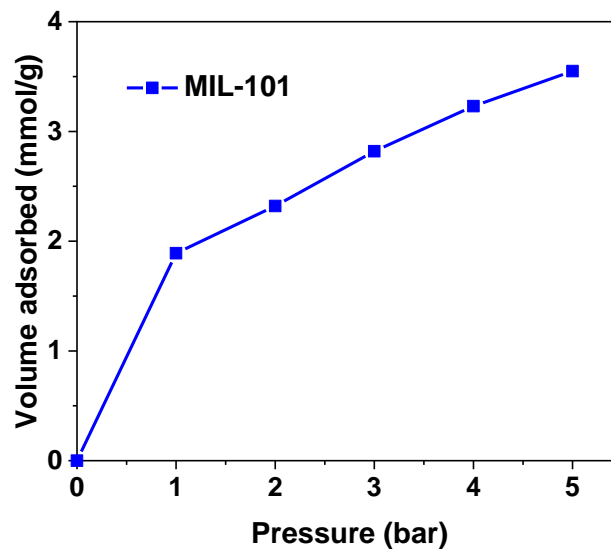
hấp phụ LF được dùng để khớp với các số liệu thực nghiệm theo phương pháp hồi qui tuyến tính. Bảng 1 trình bày các tham số của phương trình LF cũng như hệ số hồi qui thu được khi sử dụng phương trình này để mô tả số liệu thực nghiệm cho quá trình hấp phụ CO của MIL-101 (Cr). Phân tích các kết quả hồi qui thu được, nhận thấy tại tất cả các nhiệt độ khảo sát, phương trình LF cho các giá trị hệ số tương quan R^2 rất gần với 1. Như vậy trong điều kiện nghiên cứu được thiết lập, phương trình đẳng nhiệt LF là phù hợp để mô tả sự hấp phụ của CO của vật liệu MIL-101 (Cr).



Hình 5. Đường đẳng nhiệt hấp phụ CO ở các nhiệt độ khác nhau

Bảng 1. Các tham số của phương trình Langmuir-Freundlich cho hấp phụ CO

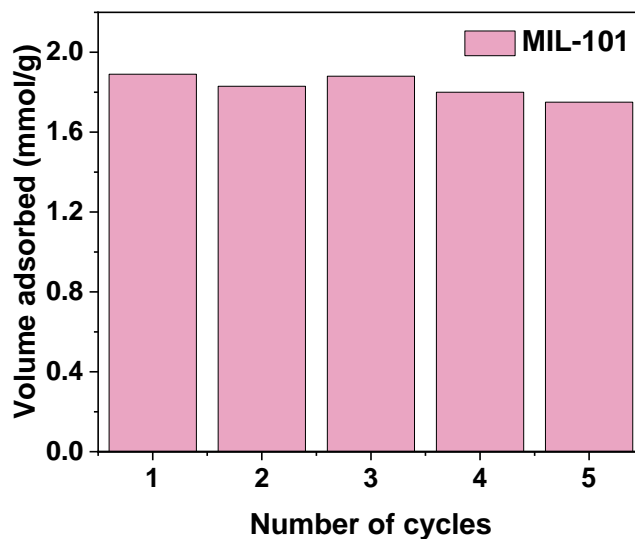
T (K)	Langmuir-Freundlich			
	Q_m (mmol/g)	K (1/bar)	n	R^2
288	3.39	1.93	0.54	0.999
298	2.98	1.71	0.53	0.999
308	2.77	1.52	0.51	0.999
318	2.16	1.63	0.50	0.999

**Hình 6.** Khả năng hấp phụ CO của MIL-101 (Cr) ở áp suất cao.

Hình 6 mô tả khả năng hấp phụ CO của vật liệu nghiên cứu ở áp suất cao. Có thể thấy ở áp suất càng cao, khả năng hấp phụ CO của MIL-101 (Cr) càng tốt. Cấu trúc MIL-101 (Cr) hình thành bởi các hốc lớn trung tâm và các lồng bát diện xung quanh mà các phân tử nhỏ có thể tiếp cận được thông qua các “cửa sổ” trên bề mặt vật liệu [14,18]. Ở áp suất thấp, các phân tử khí được ưu tiên hấp phụ bên trong các lồng bát diện và chỉ một số ít phân tử hấp phụ ở vùng lân cận của các cluster kim loại của khung cơ kim. Các lồng bát diện và các vùng ngăn cách giữa các lồng này với các lồng lớn đại diện cho các tâm hấp phụ. Ở áp suất cao hơn, khi các

lồng bát diện đã bão hòa, các lồng lớn trung tâm trở thành các tâm hấp phụ ưu tiên làm cho dung lượng hấp phụ của vật liệu tăng lên.

Độ bền và khả năng tái sử dụng là một trong những thông số quan trọng quyết định chất lượng của vật liệu hấp phụ. Vì vậy, chúng tôi tiến hành các vòng lặp hấp phụ để khảo sát khả năng này của MIL-101 (Cr). Hình 7 trình bày khả năng hấp phụ CO của MIL-101 (Cr) sau 5 vòng lặp hấp phụ. Kết quả cho thấy độ bền cũng như khả năng tái sử dụng tuyệt vời của MIL-101 (Cr) khi dung lượng hấp phụ CO chỉ giảm khoảng 5% sau 5 vòng lặp hấp phụ.



Hình 7. Vòng lặp hấp phụ CO của MIL-101 (Cr)

4. Kết luận

Vật liệu MIL-101 (Cr) đã được tổng hợp và kiểm tra bằng nhiều phép đo đặc trưng khác nhau (XRD, SEM, BET, TGA). Kết quả khẳng định cấu trúc MIL-101 (Cr) của vật liệu với chất lượng và độ kết tinh cao. Khảo sát sự hấp phụ CO của vật liệu trong khoảng áp suất 0 ÷ 1bar và khoảng nhiệt độ 288 ÷ 318K cho thấy sự hấp phụ tuân theo phương trình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir-Freundlich với dung lượng hấp phụ cực đại đạt được là 1,89mmol/g ở 298K. Kết quả khảo sát còn cho thấy khả năng hấp phụ CO của MIL-101 (Cr) tăng khi áp suất tăng và giảm dần khi tăng nhiệt độ hấp phụ. Mil-101 (Cr) còn cho thấy độ bền và khả năng tái hấp phụ cao sau 5 vòng lặp hấp phụ. Có thể thấy, MIL-101 (Cr) là một vật liệu đầy tiềm năng cho lĩnh vực hấp phụ khí độc hại gây ô nhiễm.

Lời cảm ơn

Xin cảm ơn Trường Đại học Duy Tân đã tạo điều kiện về thiết bị và cơ sở vật chất để thực hiện đề tài nghiên cứu này (Mã số Đ22-23 VIEN4-2).

Tài liệu tham khảo

- [1] H. Sato, W. Kosaka, R. Matsuda, A. Hori, Y. Hijikata, R.V. Belosludov, S. Sakaki, M. Takata, S. Kitagawa. (2014). "Self-Accelerating CO Sorption in a Soft Nanoporous". *Crystal Science*, 343, 167-170.
- [2] G. Zarca, I. Ortiz, A. Urtiaga. (2013). "Copper(I)-containing supported ionic liquid membranes for carbon monoxide/nitrogen separation". *Journal of Membrane Science*, 438, 38-45.
- [3] Y. Yin, Z.-H. Wen, X.-Q. Liu, L. Shi, A.-H. Yuan. (2018). "Modification of metal organic framework HKUST-1 with CuCl for selective separation of CO/H₂ and CO/N₂". *Journal of Porous Materials*, 25, 1513-1519.
- [4] J.B. DeCoste, G.W. Peterson. (2014). "Metal-Organic Frameworks for Air Purification of Toxic Chemicals". *Chemical Reviews*, 114, 5695-5727.
- [5] H. Tamon, K. Kitamura, M. Okazaki. (1996). "Adsorption of carbon monoxide on activated carbon impregnated with metal halide". *AIChE Journal*, 42, 422-430.
- [6] F. Gao, Y. Wang, S. Wang. (2016). "Selective adsorption of CO on CuCl/Y adsorbent prepared using CuCl₂ as precursor: Equilibrium and thermodynamics". *Chemical Engineering Journal*, 290, 418-427.
- [7] A. Evans, R. Luebke, C. Petit. (2018). "The use of metal-organic frameworks for CO purification". *Journal of Materials Chemistry A*, 6, 10570-10594.
- [8] G.S. Patil, S. Baruah, N.N. Dutta. (1991). "Facilitated transport of carbon monoxide: A review". *Gas Separation & Purification*, 5, 2-8.
- [9] L. Wang, J. Zhao, L. Wang, T. Yan, Y.-Y. Sun, S.B. Zhang. (2011). "Titanium-decorated graphene oxide

- for carbon monoxide capture and separation”. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 13, 21126-21131.
- [10] S. Krause, V. Bon, I. Senkowska, U. Stoeck, D. Wallacher, D.M. Töbrens, S. Zander, R.S. Pillai, G. Maurin, F.-X. Coudert, S. Kaskel. (2016). “A pressure-amplifying framework material with negative gas adsorption transitions”. *Nature*, 532, 348-356.
- [11] C. Xue, W. Hao, W. Cheng, J. Ma, R. Li. (2019). “CO Adsorption Performance of CuCl/Activated Carbon by Simultaneous Reduction–Dispersion of Mixed Cu(II) Salts”. *Materials*, 12, 302-309.
- [12] F. Gao, Y. Wang, X. Wang, S. Wang. (2016). “Selective CO adsorbent CuCl/AC prepared using CuCl₂ as a precursor by a facile method”. *RSC Advances*, 6, 34439-34446.
- [13] J.A. Delgado, V.I. Águeda, M.A. Uguina, J.L. Sotelo, P. Brea, C.A. Grande. (2014). “Adsorption and Diffusion of H₂, CO, CH₄, and CO₂ in BPL Activated Carbon and 13X Zeolite: Evaluation of Performance in Pressure Swing Adsorption Hydrogen Purification by Simulation”. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 53, 15414-15426.
- [14] Zou M, Dong M, Zhao T. (2022). “Advances in Metal-Organic Frameworks MIL-101(Cr)”. *International Journal of Molecular Sciences*, 23, 9380-9396.
- [15] H. Furukawa, K.E. Cordova, M. O’Keeffe, O.M. Yaghi. (2013). “The Chemistry and Applications of Metal-Organic Frameworks”. *Science*, 341, 1230444.
- [16] A.U. Czaja, N. Trukhan, U. Müller. (2009). “Industrial applications of metal–organic frameworks”. *Chemical Society Reviews*, 38, 1284-1293.
- [17] M. Y. Zorainy, M. G. Alalm, S. Kaliaguine, D. C. Boffito. (2021). “Revisiting the MIL-101 metal–organic framework: design, synthesis, modifications, advances, and recent applications”. *J. Mater. Chem. A*, 9, 22159-22217
- [18] G. Férey, S. Surble, I. Margiolaki. (2005). “A Chromium Terephthalate-Based Solid with Unusually Large Pore Volumes and Surface Area” *Science*, 5743, 2040-2042.
- [19] G. P. Jeppu a, T. P. Clement. (2012). “A modified Langmuir-Freundlich isotherm model for simulating pH-dependent adsorption effects”. *J. C. Hydrology*, 129, 46-53.