

基于金属有机框架材料的 C₂ 烃类吸附分离研究进展*

李秀芳^{1,2)} 俱战锋¹⁾ 袁大强^{1,2)†}

(1) 中国科学院福建物质结构研究所, 结构化学国家重点实验室, 350002, 福建福州; (2) 中国科学院大学, 100049, 北京)

摘要 乙烷、乙烯、乙炔这 3 种 C₂ 烃类在石油化工领域应用广泛, 其分离纯化过程是进行化工生产的一个重要步骤. 因 C₂ 烃类物理性质与分子尺寸都比较接近, 对其进行分离提纯是分离领域的难题, 目前工业上采用的主要是低温蒸馏法, 但其能耗大, 对设备要求高; 吸附分离法被认为是一种能够降低能耗的有效手段, 作为吸附剂的金属有机框架(MOFs)材料因其结构多样, 比表面积高, 孔道易于设计和功能化而备受关注, 同时被认为在 C₂ 烃类节能分离领域具有很好的应用前景. 本文对近年来基于 MOFs 材料的 C₂ 烃类吸附分离的研究作了归纳总结, 主要从 MOFs 材料结构与分离性能间的关系出发, 以不同的分离机制对 C₂ 烃类的分离作了介绍说明, 探讨了其所存在的问题, 并进行了展望.

关键词 金属有机框架材料; C₂ 烃类; 吸附分离; 结构; 机制

中图分类号 O641.3

DOI: 10.12202/j.0476-0301.2022172

0 引言

C₂ 烃类是指含有 2 个碳原子的简单有机碳氢化合物, 包括 3 种具有不同不饱和度的气态分子乙炔(C₂H₂)、乙烯(C₂H₄)和乙烷(C₂H₆); C₂ 烃类大多来源于天然气和石油裂解, 相较于 1 个碳原子的碳氢化合物甲烷(CH₄)的惰性, C₂ 烃类尤其是 C₂H₂ 和 C₂H₄ 具有较高的反应活性, 因此成为有机化学与石油化工的基石. 例如: C₂H₂ 是重要的化工生产原料, 在分子聚合、精细有机合成、电子半导体产品制造以及金属切割等方面具有广泛的应用; C₂H₄ 更是石油化工领域的核心材料之一, 其产量高低可反映一个国家石油

化工生产水平的优劣; C₂H₄ 的下游产物聚乙烯等除了在整个石化行业中占据举足轻重的地位, C₂H₆ 还是重要的能源气体来源, 特别是其可做生产 C₂H₄ 的主要原料. 自然开采或石油裂解的 C₂ 气体多以混合物的形式存在, C₂ 烃类的纯度对其应用影响重大. 例如: 生产聚乙烯要求 C₂H₄ 的纯度达到 99.95%; 作为电子半导体材料的聚乙炔对 C₂H₂ 原料的纯度要求也非常高. 混合或低纯度 C₂ 气体很难直接应用于工业生产, 因此, 对 C₂ 烃类的分离提纯是其能够被有效利用的前提.

C₂ 烃类的碳原子数相同, 沸点等物理性质与分子尺寸都比较接近(图 1).

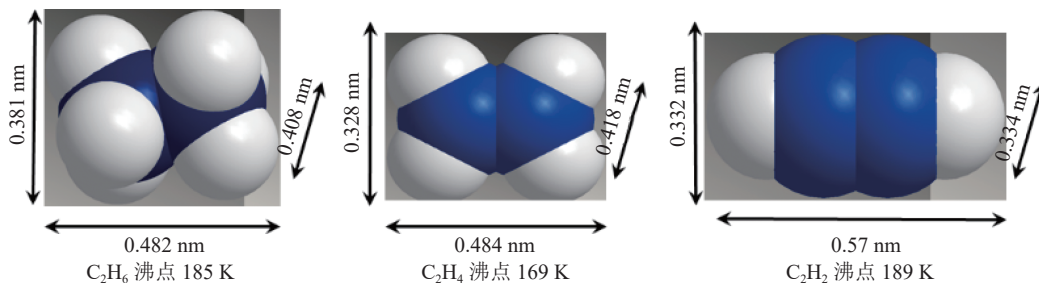


图 1 C₂H₂、C₂H₄、C₂H₆ 的分子尺寸、结构与沸点示意

C₂ 烃类分离过程相对比较困难和复杂, 目前工业中多以冷冻蒸馏的方法来进行分离, 然而这是一个

* 国家重点研发计划资助项目(2017YFA0700102); 中国科学院前沿科学重点资助项目(QYZDB-SSW-SLH019); 国家自然科学基金资助项目(21771177, 22071244)

† 通信作者: 袁大强(1976—), 男, 博士, 研究员. 北京师范大学化学系 1999 届本科毕业生、2002 届硕士生. 研究方向: 新型晶态多孔材料. E-mail: ydq@fjirm.ac.cn

收稿日期: 2022-04-27

极其耗能的过程. 据统计, 工业中关于分离所需能量约为全球能耗总量的 15%^[1], 而蒸馏法则占分离能耗总量的 90%~95%. 能量消耗大意味着碳排放高, 在全球碳达峰、碳中和大战略目标背景下, 发展绿色节能、环境友好的分离方法是一个迫切和关键的科学问题.

吸附分离法被认为是一种可以有效降低能耗的分离方法, 其核心是利用吸附剂与气体分子间相互作用的热力学和动力学过程差异, 使得气体通过其孔道的速度有所差别, 从而对目标气体进行分离和提纯. 传统用于气态烃类吸附分离的吸附剂有分子筛^[2-3]、活性炭^[4]、多孔有机聚合物等^[5], 但这些吸附剂品种不够丰富, 孔道尺寸及性能难以调控, 不能完全满足工业生产的要求. 例如活性炭和多孔有机聚合物往往兼具微孔和大孔, 小孔分子筛只能用于分离分子尺寸相差值 > 0.1 nm 的烃类, 大多都很难有效分离 C₂ 烃类.

近 20 年来, 大量的金属有机框架(MOFs)材料被开发出来, 基于 MOFs 材料的 C₂ 烃类吸附分离研究迅速被展开. 与传统的吸附剂相比, MOFs 材料具有

种类丰富、组成结构清晰明确、比表面积高、孔道尺寸与性能易于设计和调控等优点, 因此将 MOFs 材料用于 C₂ 烃类的分离与提纯是一项有前景和意义的研究.

1 C₂H₆ 和 C₂H₄ 的分离

C₂H₆ 是制备 C₂H₄ 的重要原料, 通过对其脱氢可以直接获得 C₂H₄, 但此 C₂H₄ 的粗产物中含有一定量的 C₂H₆, 因此有效分离 C₂H₆ 和 C₂H₄, 对高纯度 C₂H₄ 的制备至关重要. MOFs 材料主要是通过分子筛分、孔内弱相互作用和开门效应对 C₂H₆ 和 C₂H₄ 进行有效分离.

1.1 分子筛分 C₂H₆ 和 C₂H₄ 的分子尺寸比较接近, 通过调整具有微孔的 MOFs 材料的孔径尺寸, 实现对某种烃类的阻拦, 而另一种烃分子可进入并顺利通过 MOFs 材料孔道, 从而实现对 C₂H₆ 和 C₂H₄ 的有效分离. 通过这种方法往往可以获得较好的分离选择性. 2018 年, Bao 等^[6] 研究了一系列基于没食子酸 M-gallate (M 是 Ni、Mg、Co) (图 2) 的 MOFs 材料.

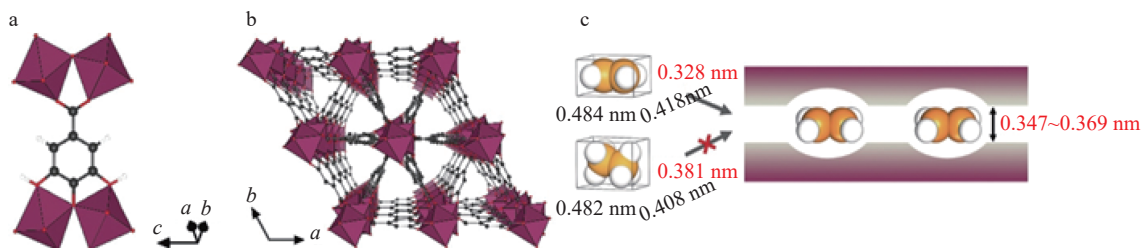


图 2 没食子酸的配位环境(a)、沿 c 方向的结构示意及其中的三角形孔道(b)、带分支的梭形孔道与 C₂H₆ 和 C₂H₄ 的尺寸示意(c)^[6]

这类 MOFs 材料具有三维贯穿的 Z 形孔道, 含不同金属 Ni、Mg、Co 的 MOFs 材料对应的孔道尺寸分别为 0.347 nm × 0.485 nm、0.356 nm × 0.484 nm 和 0.369 nm × 0.495 nm. 这些孔道尺寸略大于 C₂H₄ 的最小横截面积(0.328 nm × 0.418 nm), 但却小于 C₂H₆ 的(0.381 nm × 0.408 nm). 因此 C₂H₆ 分子不能通过孔道, 但 C₂H₄ 却能进入孔道, 这样便可以将 C₂H₄/C₂H₆ 有效分离, 通过测试 Co-gallate 在当时具有最优的分离选择性, 在 298 K、0.1 MPa 时, 其 C₂H₄ 的吸附量可达 3.37 mmol · g⁻¹, 远大于其对 C₂H₆ 的吸附量; 通过测试数据计算得到等物质的量 C₂H₄/C₂H₆ 的 IAST 分离选择性为 52. 另外, 尽管 Mg-gallate 的分离选择性介于 Co-和 Ni-gallate 之间, 但是其热稳定性优异, 历经 10 次以上的穿透循环实验, 分离效果依然没有太大的变化, 这也为这类材料应用于实际分离奠定了基础.

2018 年, Lin 等^[7] 获得了一例刚性超微孔

Ca(C₄O₄)(H₂O)(UTSA-280)材料, 此 MOFs 材料具有一维开放圆柱形通道, 通道孔径大小形状略有不同, 分别为 0.32 nm × 0.45 nm 和 0.38 nm × 0.38 nm, 但这 2 类孔道的横截面积均约为 1.44 nm², 介于 C₂H₄ 与 C₂H₆ 的最小截面积 1.37 和 1.55 nm² 之间. 通过 X-射线单晶衍射发现, C₂H₄ 可以“侧身”沿着孔隙对角线倾斜通过该孔道, 这样空间位阻和静电斥力最小(图 3).

而 C₂H₆ 则由于尺寸原因不能通过该通道, 在 298 K、0.1 MPa 下, C₂H₄/C₂H₆ 的表观选择性 > 10 000. 此外, UTSA-280 可以很方便地以水为溶剂, 在温和条件下大量制备, 并且具有很好的水稳定性, 也证实了其潜在的实际应用价值.

1.2 孔内弱相互作用 MOFs 材料吸附气体分子多为物理吸附, 这有利于气体的析出与材料的重新活化利用, 是一个相对节能的过程. 但是 MOFs 材料孔道内的金属位点, 氢键给受体基元或者自身电荷能够与

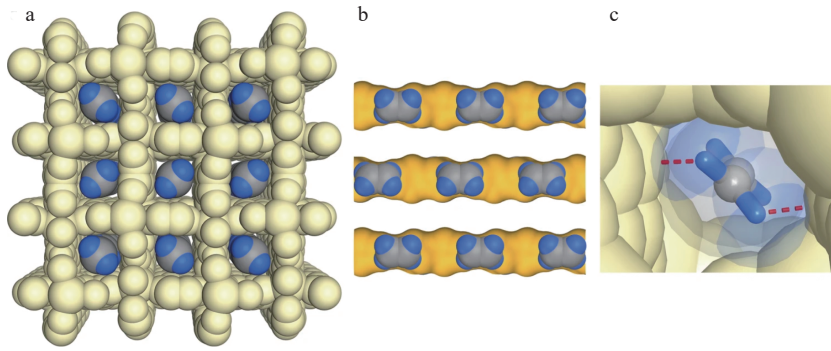


图 3 吸附了 C_2H_4 后的框架结构堆积俯视图(a)、侧视图(b)和 C_2H_4 与孔壁的优先位点相互接触(c)^[7]

气体分子发生弱相互作用,而这种弱相互作用因不同的气体分子而有所差别,因此可以利用这种相互作用将不同类别气体进行分离.研究者通常利用金属位

点与 C_2H_4 的相互作用来分离 C_2H_6 和 C_2H_4 ,例如 2015 年,Chang 等^[8]通过磺酸功能化的 MIL-101(Cr)的 $Ag(I)$ 离子交换,得到 MIL-101(Cr)- SO_3Ag (图 4).

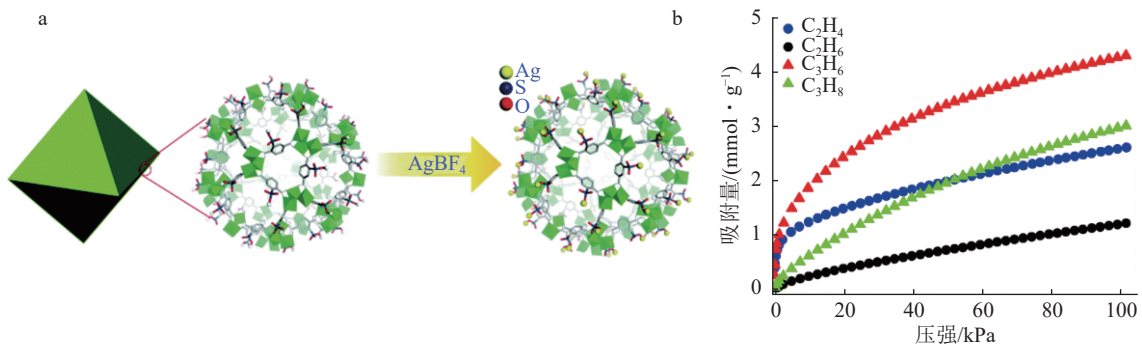


图 4 借助磺酸根功能化 MIL-101(Cr)(a); 引入 $Ag(I)$ 、MIL-101(Cr)- SO_3Ag 对 C_2H_4 和 C_2H_6 、丙烯和丙烷的吸附曲线(b)^[8]

相比于未离子交换的 MIL-101(Cr)- SO_3H , 318 K 下, C_2H_4 的吸附容量从 $37 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ 增加到 $63 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, C_2H_4/C_2H_6 的吸附选择性也从 1.2 增加到 9.7, 表明 $Ag(I)$ 位点的引入是 C_2H_4/C_2H_6 分离的有效途径之一. 但是这种策略优先吸附 C_2H_4 , 并不能直接一步将 C_2H_4 纯化. 后续的策略多借助 C_2H_6 和 MOFs 材料的相互作用来选择性吸附 C_2H_6 .

2015 年, Liao 等^[9]提出了一种基于金属-多氮唑的 MOF 材料 MAF-49, 该 MOF 材料结构中含有一维之字形孔道. 单组分的气体吸附表明, 其对 C_2H_6 的吸附量要大于 C_2H_4 , 对应地 C_2H_6 吸附焓 ($60 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) 也大于 C_2H_4 的吸附焓 ($48 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$). 通过对 MAF-49 的结构进行计算分析, C_2H_6 可与 MAF-49 孔道内形成 3 个强 $C-H \cdots N$ 氢键和 3 个弱 $C-H \cdots N$ 相互作用, 而 C_2H_4 与孔道内形成 2 个不太强的 $C-H \cdots N$ 氢键和 2 个非常弱的 $C-H \cdots N$ 相互作用, 且窄通道颈部的 2 个亚甲基的 $C-H$ 部分与 C_2H_4 之间存在显著的空间位阻和静电效应, 因此 MOF-49 是一例具有 C_2H_6 吸附选择性的 MOF 材料. 在室温下, 1 L 的这类材料可以将裂解气 ($V(C_2H_4) : V(C_2H_6) = 15 : 1$) 一步

分离, 得到纯度 99.95% 的 C_2H_4 约 56 L. 2018 年, Lin 等^[10]对 2 例已报道的 MOFs($Cu(ina)_2$ 和 $Cu(Qc)_2$, Hina 为异烟酸, HQc 为 5-羧基喹啉)进行了 C_2H_6 和 C_2H_4 的吸附分离研究(图 5).

这 2 例 MOF 近乎同构, 仅是配体的体积大小不同, 由此使得 $Cu(Qc)_2$ 的孔道比 $Cu(ina)_2$ 狭小, 在室温下, $Cu(ina)_2$ 对 C_2H_6 和 C_2H_4 的吸附比较接近 (105%), 但是 $Cu(Qc)_2$ 中 C_2H_6 和 C_2H_4 的吸附量比率则高达 237%, 计算得到室温常压下 C_2H_6 和 C_2H_4 的吸附选择性可达 3.4, 这个数值优于当时报道的其他具有 C_2H_6 选择性吸附的 MOFs. 中子粉末衍射发现, C_2H_6 与 $Cu(Qc)_2$ 菱形孔道中大的芳环具有多重的 $C-H \cdots \pi$ 相互作用, 因此对其的吸附量要远高于 C_2H_4 .

2020 年, Pei 等^[11]采用类似的策略, 逐渐扩大配体空间体积, 得到了不同孔径的 ZJU-120、121, 系统地探究了在此孔径环境下的 C_2H_6 和 C_2H_4 分离效果关系. 发现当配体为萘二羧酸时 (ZJU-120), 其对 C_2H_6 的吸附量及 C_2H_6/C_2H_4 的分离系数高于较小体积的配体对苯二甲酸 ($Ni(bdc)(ted)_{0.5}$) 和较大配体蒽二羧酸 (ZJU-121). 从而说明了只有相对较为合适的孔径才

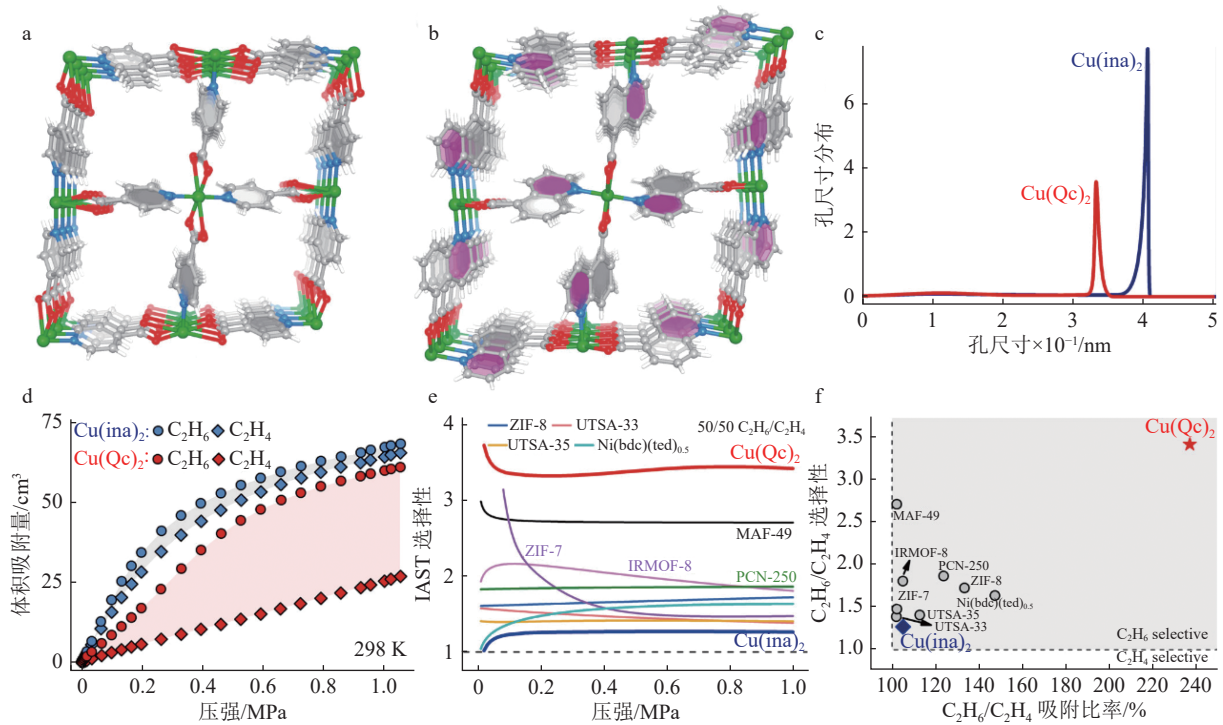


图5 2例MOFs的结构和孔道对比(a), Cu(ina)_2 (b), Cu(Qc)_2 (c), Cu(ina)_2 和 Cu(Qc)_2 的孔径分布(d); 298 K下 Cu(ina)_2 和 Cu(Qc)_2 的 C_2H_4 和 C_2H_6 吸附曲线(e); Cu(ina)_2 和 Cu(Qc)_2 与其他优秀材料压力依赖的 $\text{C}_2\text{H}_6/\text{C}_2\text{H}_4$ 吸附选择性对比(f)^[10]

会增加 C_2H_6 和芳环的相互作用,从而提高分离 C_2H_6 和 C_2H_4 的性能。

天然金属酶或者在合成化学中,金属-过氧络合物对烷基的C-H键有一定的活化作用,受此启发,2018年, Li等^[12]将类似的功能基团引入MOFs材料中,以期获得该位点对 C_2H_6 的更强相互作用.具体策略是将著名的 $\text{Fe(II)-MOF-74}[\text{Fe}_2(\text{dobdc})]$ 氧化,从而获得 Fe-O_2 基元,而MOF的框架结构并未改变.依托母体MOFs的孔道与 Fe-O_2 基元,298 K及0.1 MPa压力下, $[\text{Fe}_2(\text{O}_2)(\text{dobdc})]$ 对 C_2H_6 的吸附量可达 $74.3 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$,高于 C_2H_4 的吸附量,并且展现出高的选择性,基于此MOF可以轻松地获得纯度 $\geq 99.99\%$ 的 C_2H_4 .中子粉末衍射表明, $[\text{Fe}_2(\text{O}_2)(\text{dobdc})]$ 的优良性能的确是因为 C_2H_6 优先与过氧基元通过C-H \cdots O氢键产生相互作用。

尽管 $[\text{Fe}_2(\text{O}_2)(\text{dobdc})]$ 分离性能优异,且有较大的 C_2H_6 吸附量,但其再生耗能较高($Q_{\text{st}} = -66.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$),此MOFs对空气敏感,只能在水无氧条件下分离,给实际分离应用带来困难.2019年, Qazvini等^[13]提出了 $\text{MUF-15}[\text{Co}_3(\mu_3\text{-OH})(\text{ipa})_{2.5}(\text{H}_2\text{O})]$,该MOF由简单的间苯二甲酸与醋酸钴反应获得.结构分析发现MUF-15沿着a、b、c 3个方向均有一维的Z形孔道,并相互贯穿,孔道窗口尺寸分别为 $0.85 \text{ nm} \times 0.35 \text{ nm}$ 、 $0.7 \text{ nm} \times 0.38 \text{ nm}$ 和 $0.32 \text{ nm} \times 0.12 \text{ nm}$.基于相对较大的

比表面($S_{\text{BET}} = 1130 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)和孔体积(0.51 cm^3),其对 C_2H_6 的吸附量优于前述的MOFs,可达 $4.69 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ (298 K, 0.1 MPa).况且, MUF-15由苯环围成相对较小的窗口有助于孔壁与 C_2H_6 相互作用.通过密度泛函理论计算表明, C_2H_6 与苯环的 π 电子云存在范德华相互作用(图6)。

1个 C_2H_4 分子的6个氢以及邻近的3个苯环存在C-H \cdots π 相互作用,而 C_2H_6 的4个氢只与2个苯环存在作用,因此其更利于吸附 C_2H_6 .参考不同工业过程 $\text{C}_2\text{H}_6/\text{C}_2\text{H}_4$ 的比例,以不同比例(50/50、25/75、10/90、1/99和0.1/99)的 $\text{C}_2\text{H}_6/\text{C}_2\text{H}_4$ 作为混合气,基于MUF-15的气体穿透实验均可得到纯 C_2H_4 ,且经12次循环分离效果依然能够维持.鉴于MUF-15合成简便、原料廉价易得、结构稳定且易于处理,这种MOF非常接近工业生产,具有很好应用前景.2019年, Wang等^[14]通过混合配体策略将不同量的TMBDC配体引入骨架中,得到一系列MOFs, $\text{Ni}(\text{BDC})_{1-x}(\text{TMBDC})_x(\text{DABCO})_{0.5}$ (BDC为对苯二甲酸, TMBDC为四甲基对苯二甲酸, DABCO为1,4-二氮杂环[2.2.2]辛烷, x为0、0.2、0.45、0.71、1), TMBDC/BDC的比率增加,孔径减小,通道内TMBDC配体中甲基数量增加,由于 C_2H_6 有更多的C-H键,与MOF中甲基的相互作用更强,因此 C_2H_6 被优先吸附。

2019年, Lysova等^[15]通过噻吩二羧酸与烷基二

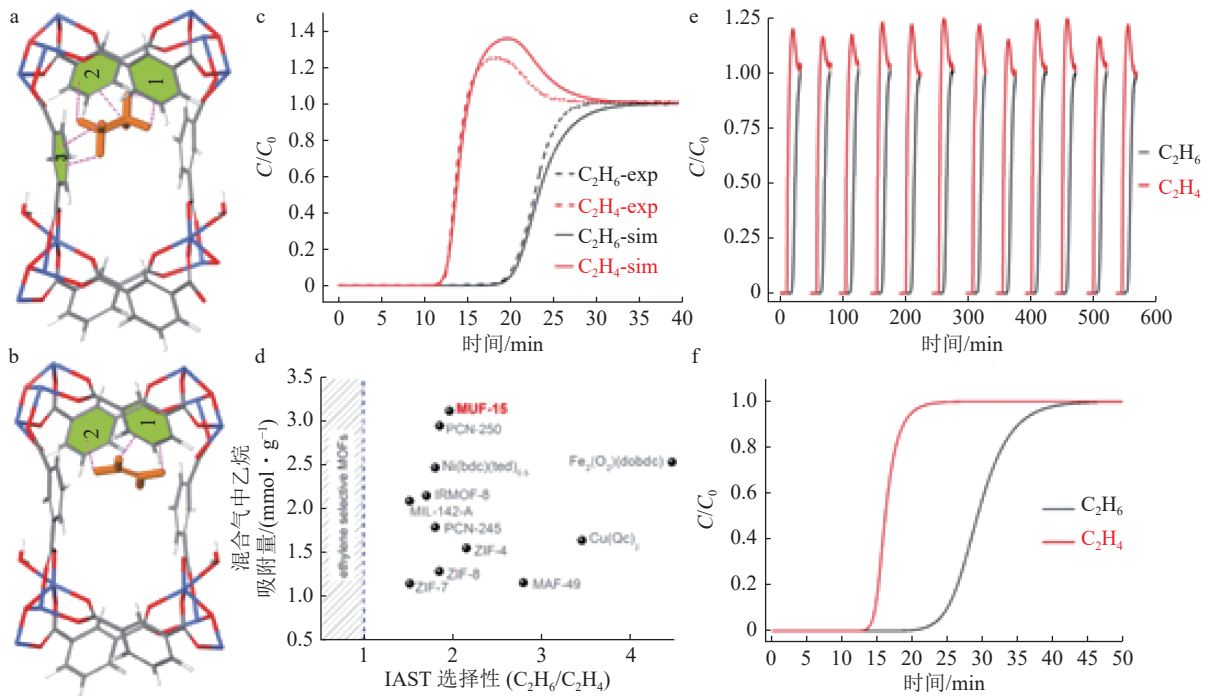


图 6 通过 DFT-D3 计算(a), MUF-15 框架中 C_2H_6 和 C_2H_4 的作用位点比较(b、c); 293 K、0.11 MPa 下, 模拟和试验的等物质的量 C_2H_6/C_2H_4 穿透曲线, MUF-15 与其他优秀 MOFs 等物质的量 C_2H_6/C_2H_4 混合物中 C_2H_6 的 IAST 选择性比较(d), 分离循环(e)和 293 K、0.11 MPa 下 0.1/99.9 C_2H_6/C_2H_4 模拟穿透曲线(f)^[13]

醇构筑了一个 12 核的轮状多核锌单元, 并以此为构建基元, 得到了一系列微孔 MOFs(MIIC-10 系列), 初步发现此系列 MOFs 的 C_2H_6 吸附量高于 C_2H_4 的吸附量. 在此基础上, 2020 年, Lysova 等^[16] 将噻吩二羧酸更换为间苯二甲酸, 依然能够获得 Zn_{12} 构筑单元, 这些单元相互连接, 得到了一系列介孔 MOFs 材料(MIIC-20 系列, 图 7), 孔腔内的直径达到 2.5 nm.

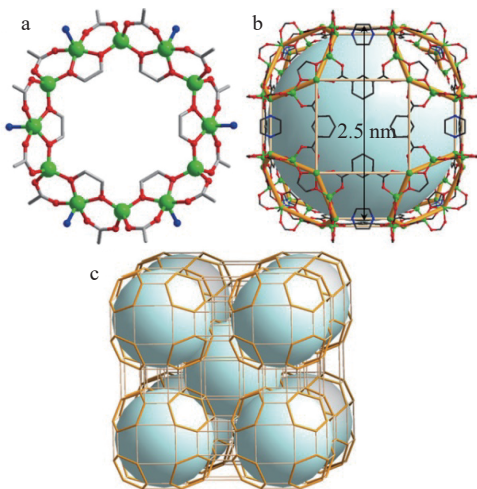


图 7 MIIC-20-Et 中的轮状 Zn_{12} 簇(a)、MIIC-20-Et 的框架结构(b)、MIIC-20-Et 的拓扑结构及纳米笼的连接(c)^[16]

通过对这类 MOFs 材料的 C_2H_6/C_2H_4 吸附研究发现, 其不仅具有高的比表面积, 而且对饱和烃类的吸

附量要高于非饱和烃类. MIIC-20 系列对 C_2H_6 和 C_2H_4 的吸附具有很高的选择性, 其中 MIIC-20-BU 在室温下对等物质的量的 C_2H_6/C_2H_4 选择性系数高达 15.4. 通过密度泛函理论计算发现, MIIC-20-BU 的孔腔内有 3 个作用位点与烃类有相互作用, 尽管 B、C 位点与 C_2H_4 的作用较强, 但 A 位点通过与 C_2H_6 的多重 C-H $\cdots\pi$ 及 C-H $\cdots O$ 作用强于 C_2H_4 , 由于 A 的位点数量要多于 B、C 位点, 并且易于结合多个 C_2H_6 分子, 所以此类材料整体表现出来更易于吸附 C_2H_6 . 基于 MOFs 分离 C_2H_6/C_2H_4 , 应该考虑 MOFs 自身的成本及合成难易过程. 2021 年, Geng 等^[17] 采用 2 种咪唑的衍生物作为配体, 与 Cu^+ 在室温下经过几分钟的组装得到 2 例 MOFs (NKMOF-8-Br 和 -Me). 这 2 个 MOFs 具有很高的稳定性, 其框架在沸水及酸碱条件下都能长时间稳定保持. NKMOF-8-Br 和 -Me 均对 C_2H_6 具有大的吸附容量和选择性(图 8).

gas@NKMOF-8-Br 的 X 射线单晶衍射表明 C_2H_6 与孔壁的距离为 0.354 nm, 说明 C_2H_6 与孔壁之间存在强的 C-H $\cdots\pi$ 相互作用, 而 C_2H_4 与孔壁的距离为 0.390 nm, 说明其与孔壁的作用较弱, 从而在结构上清晰直观地解释了该 MOF 对 C_2H_6 和 C_2H_4 的选择性吸附原理. 这 2 例 MOFs 疏水性强, 稳定性高以及合成简便, 以期能在实际的工业生产中获得应用.

1.3 开门效应 开门效应是指柔性 MOFs 或者动态 MOFs 在客体分子的微扰下, 发生可逆的框架转变,

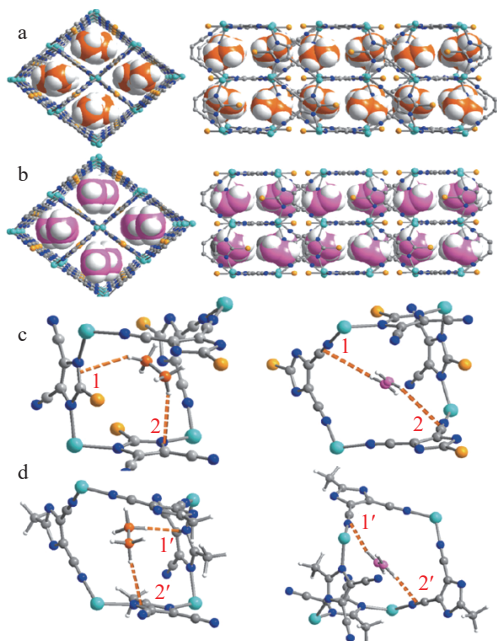


图 8 $C_2H_6 \cdots @NKMOF-8-Br$ 的单晶结构: 沿 a 方向(左)和沿一维孔道(右)(a); $C_2H_4 \cdots @NKMOF-8-Br$ 的单晶结构: 沿 a 方向(左)和沿一维孔道(右)(b); $C_2H_6 \cdots @NKMOF-8-Br$ 和 $C_2H_4 \cdots @NKMOF-8-Br$ 结构中 C_2H_6 (左)和 C_2H_4 (右)的作用位点(c); 通过 GCMC 模拟得到的 NKMOF-8-Me 结构中 C_2H_6 (左)和 C_2H_4 (右)的作用位点(d)^[17]

从而使得窗口或者孔径的尺寸发生变化, 而不同客体分子往往对应着不同的开门压力, 因此能够在特定的条件下, 只对某种客体分子产生开门效应, 从而达到吸附分离的目的. 早在 2010 年, Gucuyener 等^[18] 利用 ZIF-7 这种类分子筛的著名 MOFs 对烷烃和烯烃的吸附分离进行了系统研究(图 9).

鉴于 C_2H_6 的开口压力较 C_2H_4 小, 从而使得 C_2H_6 和 C_2H_4 能够分离开来. 但是由于这二者之间的开口压力相差并不是太大, 使得分离效果一般. 迄今为止, 采用柔性 MOFs 并基于开门效应用于 C_2H_6/C_2H_4

分离的报道并不多, 而对 C_2H_2/C_2H_4 分离中采用这种效应的研究工作相对较多.

2 C_2H_2 和 C_2H_4 的分离

生产 C_2H_2 和 C_2H_4 的过程中会有少量的 C_2H_2 生成. 将 C_2H_4 进一步转化成聚乙烯等石化产品时, C_2H_2 的占比要求 $<5 \times 10^{-6}$. 因为 C_2H_2 的反应活性高于 C_2H_4 , 很容易引起齐格勒-纳塔催化剂中毒而导致所得聚 C_2H_4 的聚合度不够, 产品品质降低. 此外, 由 C_2H_2 引起的副产物很容易形成固体而阻塞管道, 存在爆炸风险, 所以工业中除去 C_2H_4 中少量的 C_2H_2 至关重要. 鉴于 MOFs 实现 C_2H_2 和 C_2H_4 的分离研究开展得也比较多, 下面依然从结构的角度出发, 以 C_2H_2/C_2H_4 的不同吸附分离机制进行详述.

2.1 分子筛分 2011 年, Xiang 等^[19] 提出了 2 个 M' MOF-2 和 M' MOF-3 用于 C_2H_2/C_2H_4 分离, 计算得到 M' MOF-3a 在 195 K 的 C_2H_2/C_2H_4 选择性分离系数为 25.5, 选择性较高是由于 M' MOF-3a 孔径狭小, C_2H_2 因为分子尺寸较小能够完全进入微孔而 C_2H_4 基本受阻或动力学渗入非常缓慢. 2015 年, 通过孔径的调节和功能性位点的引入, Hu 等^[20] 提出了双功能 MOF 材料 UTSA-100, 该 MOF 由氨基四氮唑衍生的羧酸配体与 Cu 反应得到(图 10).

paddlewheel 双核铜与四氮唑配位连接成具有 apo 拓扑的结构, 并且形成一维的孔道, 框架用于客体分子进入的孔的极限尺寸为 0.40 nm, 介于 C_2H_2 (0.33 nm) 和 C_2H_4 (0.42 nm) 的动力学直径之间, 且 C_2H_2 与配体的 $-NH_2$ 间存在酸碱相互作用, 从而使得 C_2H_2 和 C_2H_4 的吸附量比值为 2.57. 穿透实验表明, UTSA-100 不仅具有良好的筛分效果(选择性为 10.7), 而且具有高的 C_2H_2 吸附容量 ($95.6 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, 298 K). 上面提到 M' MOF 的孔隙通道比较狭窄, 因而 C_2H_2 的吸附量相当低. 2016 年, Wen 等^[21] 通过新型四羧酸配体合成了一种

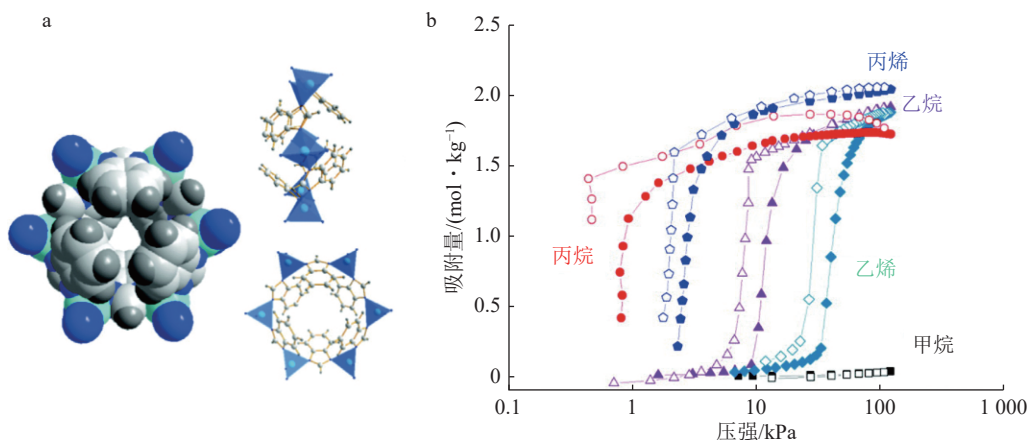
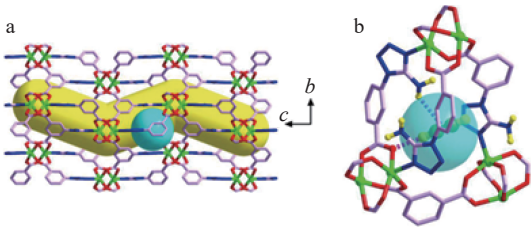


图 9 ZIF-7 的孔穴(a)以及其基于六元环的孔洞打开视(25 °C 下)基于粉末 ZIF-7 样品的集中烃类吸附脱附曲线^[18](b)



a. 孔结构中沿着 c 方向的之字形通道: 其中直径约为 0.40 nm , 窗口为 0.33 nm ; b. 结构中小笼内的 C_2H_2 与孔壁相互作用示意。

图 10 UTSA-100 的孔结构及其与 C_2H_2 的作用位点^[20]

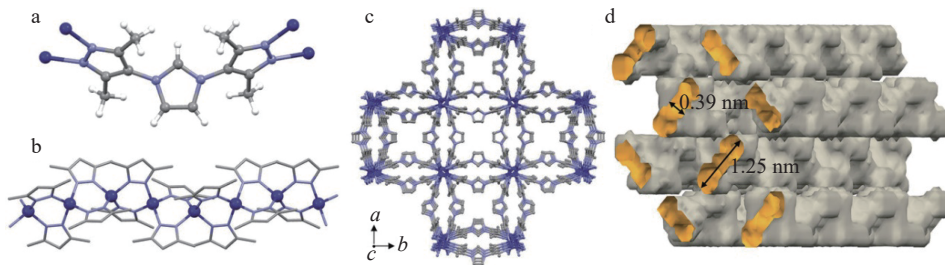
新型多孔 MOF——UTSA-67, 该 MOF 存在窄的直径约为 0.33 nm 的 1D 孔隙通道和许多中等尺寸 0.7 nm 的伪笼, 不仅具有较好的 $\text{C}_2\text{H}_2/\text{C}_2\text{H}_4$ 选择性, 还具有高的 C_2H_2 吸附容量 (0.1 MPa 、 296 K 、 $116\text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)。

2018 年, Lee 等^[22] 提出了一种新型的 3D 微孔阳离子骨架 JCM-1 (图 11)。

1D 通道直径为 $1.25\text{ nm} \times 0.39\text{ nm}$, 合适的通道直径可以选择性吸附 C_2H_2 (0.33 nm), 且咪唑官能团与 C_2H_2 之间存在强相互作用。研究得到 C_2H_2 吸收容量为 75 cm^3 , 等物质的量 $\text{C}_2\text{H}_2/\text{C}_2\text{H}_4$ 选择性为 13.2 。2019

年, Wang 等^[23] 设计了一种新型互穿阴离子柱多孔 MOFs 材料。ZU-62-Ni 中倾斜的吡啶使孔径保持在 $0.30\sim 0.39\text{ nm}$, 由于 C_2H_4 动力学直径较大, 导致 C_2H_4 吸附量仅 $0.8\text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$, 而 C_2H_2 吸附量为 $3.0\text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$, 相应的 $\text{C}_2\text{H}_2/\text{C}_2\text{H}_4$ 选择性为 37.2 , 穿透实验得到 C_2H_2 纯度 $>99.999\%$ 。Li 等^[24] 研究了 M-gallate ($M=\text{Ni}$ 、 Mg 、 Co) 用于 C_2H_2 和 C_2H_4 分离。M-gallate 不规则孔隙的最小尺寸为 $0.35\sim 0.37\text{ nm}$, 理论上非常适合 $\text{C}_2\text{H}_2/\text{C}_2\text{H}_4$ 的吸附分离, 且 C_2H_2 与框架存在 $\text{C} \cdots \text{O} \cdots \text{H}$ 超分子相互作用, IAST 计算得到, 在 298 K 、 1 kPa 下, Ni-gallate 用于 $\text{C}_2\text{H}_2/\text{C}_2\text{H}_4$ ($1:99$) 的吸附选择性为 112 。由于 SIFSIX-2-Cu-i 孔径为 0.44 nm , 略大于 C_2H_4 的动力学直径, 不能达到分子筛效应; Cui 等^[25] 在此基础上通过使用一种较短的 $4, 4'$ -偶氮吡啶有机连接体 (Azpy, 0.90 nm) 代替 $4, 4'$ -联吡啶 (dpa, 0.96 nm), 得到了孔尺寸为 0.34 nm 的微孔材料 UTSA-200 (图 12)。

被吸附的 C_2H_2 同时被来自不同网格的 2 个 SiF_6^{2-} 位点通过 $\text{C}-\text{H} \cdots \text{F}$ 键结合, IAST 计算得到 0.1 MPa 下, $\text{C}_2\text{H}_2/\text{C}_2\text{H}_4$ ($1:99$) 吸附选择性 >6000 , 穿透实验得



a. 由配体连接的 Co II 节点; b. 咪唑桥联 4 重螺旋 Co 链; c. c 方向 JCM-1 晶体结构; d. JCM-1 的一维波浪状通道。

图 11 JCM-1 的结构^[22]

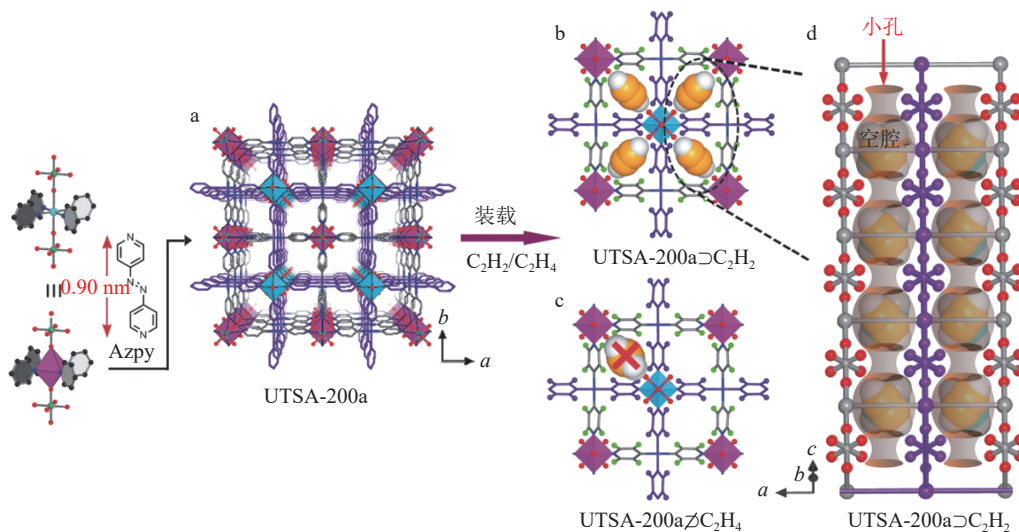


图 12 UTSA-200a 约为 0.34 nm 的孔道结构 (a); 通过 DFT-D 计算得到的 UTSA-200a 的 C_2H_2 吸附模型, 证明其能够进入到孔道中 (b); 模拟的 C_2H_4 吸附, 表明 C_2H_4 的尺寸不适合进入其孔道 (c); 基于 UTSA-200a $\supset \text{C}_2\text{H}_2$ 结构理想的分子筛分示意 (其中小的通道阻拦了 C_2H_4 , 相对较大的空腔适合容纳 C_2H_2 ^[25]) (d)

到 C₂H₄ 纯度 >99.999 9%。

2.2 孔内弱相互作用 2015年, Wen等^[26]提出了少见的 1vt 拓扑微孔 MOF, UTSA-60 沿着 *b* 轴的开放通道为 0.48 nm×0.40 nm, 且存在大量未饱和的 Cu²⁺ 中心用以识别气体分子. UTSA-60a 中小孔通道和开放金属位点的协同作用, 使其能够高选择性分离 C₂H₂/C₂H₄ 混合物. 除了开放金属位点, 路易斯酸、碱位点、开放氧供体位点等与不饱和烃之间同样存在强的主客体相互作用. 2016年, Yao等^[27]提出了具有 O 供体位点以及坚固性可控的 MOF——FJU-22. 骨架上丰富的开放 O 供体位点通过形成 C—H···O 氢键相互作用可以识别 C₂H₂, 溶剂诱导的结构多样性具有可控的坚固性, 可以进一步控制 C₂H₂ 的分离能力, C₂H₂/C₂H₄ 的分离选择性为 25.8. Wang等^[28]通过在介孔 MOF 材料中加入 ILs 报道了一例 IL@MOF 复合材料, IL 呈碱性, 与 C₂H₂ 之间存在强的酸碱相互作用, 且 IL 的负载覆盖了母体 MIL-101(Cr) 的部分开放金属位点, 提高了 C₂H₂/C₂H₄ 分离选择性. 2018年, Jiang等^[29]提出了第 1 例将 Ni 节点引入互穿六氟阴离子柱的超微孔材料

ZU-12-Ni. C₂H₂ 酸性比 C₂H₄ 强, 因此与框架上的 TiF₆²⁻ 碱性位点的结合更强, ZU-12-Ni 表现出高的 C₂H₂ 吸附容量, C₂H₂/C₂H₄ (1:99) 选择性为 25.3. 2019年, Gu等^[30]在 2 种具有相同的桨轮簇但孔径不同的 MOF 材料上螯合氟化锌, 得到 Zn₂(bdc)₂(bpy)-ZnF₂ 和 Zn₂(tmbdc)₂(bpy)-ZnF₂. ZnF₂ 基团的引入, 改变了优先结合位点, C₂H₂ 和 C₂H₄ 首先吸附在 ZnF₂ 基团周围, 其次为 BDC 连接体和金属簇包围的空间. 298 K、100 kPa, C₂H₂/C₂H₄ (50:50) 选择性分别为 214.2 和 36.8. Li等^[31]提出了一个具有最佳孔径和强 C₂H₂ 结合位点双重功能的材料 UTSA-220, 由于互穿结构, 较大的通道宽度为 0.45~0.55 nm, 小的为 0.31~0.48 nm. DFT 计算得到 C₂H₂ 与框架中 2 个不同通道的 F 原子通过 C—H···F 键相互作用. 常压下, C₂H₂ 和中等强度的叠氮基团之间存在额外的相互作用. 计算得到 100 kPa 下, C₂H₂/C₂H₄ (1:99) IAST 选择性为 10.

2020年, Wang等^[32]采用氨基官能化配体将具有互穿结构的 Zn-MOF 的粒径控制在适当范围内得到了 UPC-98 (图 13).

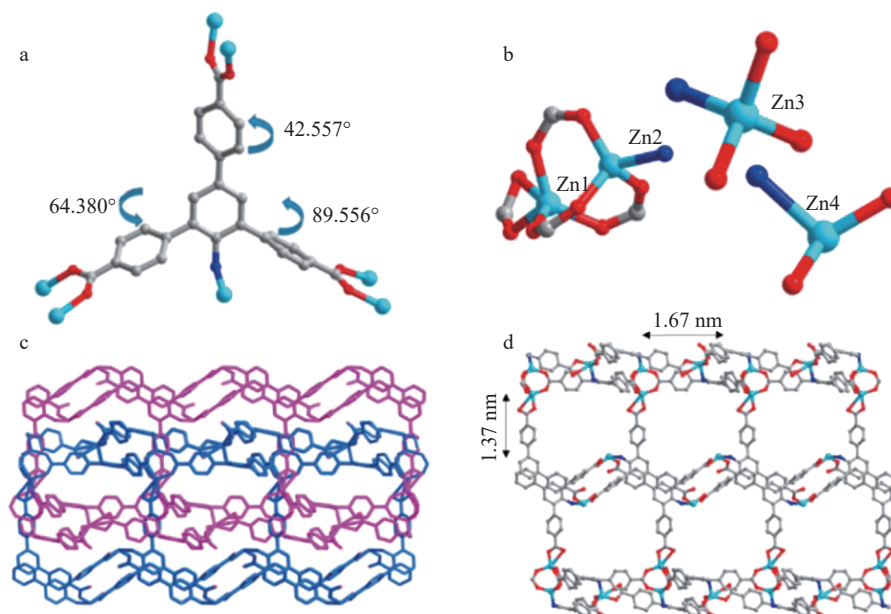


图 13 UPC-98 中配体的配位环境(a)、Zn(II) 的 3 种配位模式(b)、沿 *b* 轴具有双重互穿结构的 3D 框架(c)、UPC-98 沿 *b* 轴的基本互穿单元(d)^[32]

UPC-98 通道尺寸 0.49 nm, C₂H₂ 由于具有酸性, 与孔表面的 —NH₂ 基团相互作用更强, C₂H₂/C₂H₄ 分离选择性为 3.1. Zhang等^[33]采用 Ni₃(pzdc)₂(7Hade)₂ (H₃PZDC=3, 5-吡啶二甲酸, Hade=腺嘌呤) 对除去 C₂H₄ 中少量的 C₂H₂ 作了研究. 该超微孔的 MOF 的孔道为一维 S 形通道, 孔壁上具有高密度的开放金属位点 (2.7 · nm⁻³), 并且分布着较多的 O、N 等负电荷位点 (图 14).

通过测试发现在室温与 10⁻⁴ MPa 的低压条件下, C₂H₂ 的吸附量就能达到 60.6 cm³ · g⁻¹. 对应的 C₂H₂ 吸附焓为 44.5 kJ · mol⁻¹, 理想吸附溶液理论 (IAST) 计算得到等物质的量的 C₂H₂/C₂H₄ 分离系数高达 130. 通过气体穿透实验发现, Ni₃(pzdc)₂(7Hade)₂ 循环 7 次以上效果依然很好, 可以获得 99.999% 纯度的 C₂H₄. 密度泛函理论计算发现, 其优秀的分离性能和结构紧密相关, C₂H₂ 不仅与孔道中的金属位点有较强的相

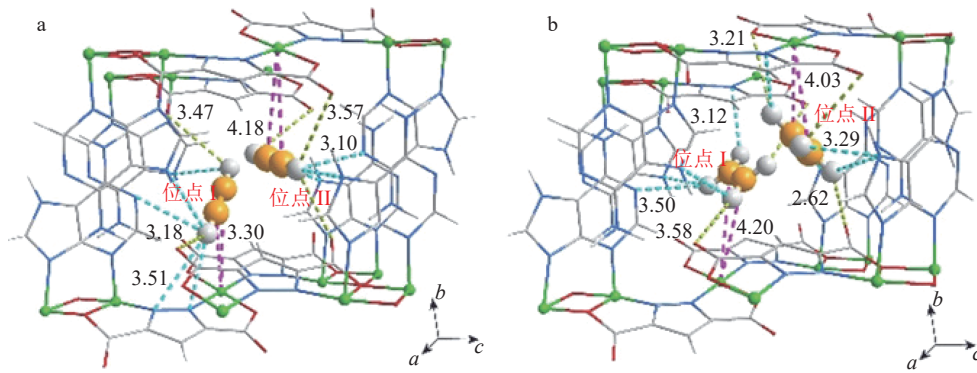


图 14 通过 DFT 计算 $\text{Ni}_3(\text{pzdc})_2(7\text{Hade})_2$ 中 C_2H_2 (a)、 C_2H_4 (b)与孔壁的相互作用^[33]

相互作用,并且孔壁上负电的 O、N 与 C_2H_2 也有静电相互作用,这 2 种机制协同作用赋予了 $\text{Ni}_3(\text{pzdc})_2(7\text{Hade})_2$ 非常好的 $\text{C}_2\text{H}_2/\text{C}_2\text{H}_4$ 分离性能。

2.3 开门效应 2017 年, Lin 等^[34]提出了一种微孔材料 UTSA-300-Zn, 2D 通道尺寸约为 0.33 nm, 与 C_2H_2 的分子大小非常匹配。在 SiF_6^{2-} 周围产生的静电势诱导 C_2H_2 主要在一个伪笼内迎头结合, 导致原始网格内氢键断裂, 随后膨胀为开孔结构, 等物质的量 $\text{C}_2\text{H}_2/\text{C}_2\text{H}_4$ 的分离选择性 $>10^4$ 。Sen 等^[35]提出了一个柔性多孔晶体, 在其框架中具有半不稳定的交联, 显示出 C_2H_4 特有的开门效应。Co 和 VTTF 的部分硫原子形成了一个键, 其中 Co-S 键束缚骨架 1D 链以形成整体无孔 3D 框架。 C_2H_4 具有 π 配位能力, 通过置换 S 原子破坏 Co-S 键, 使框架从无孔转变为多孔。 C_2H_6 不能触发框架的转变, 其吸附可以忽略不计。 Li 等^[36]提出了首例“柔性-刚性”框架 ELM-12, 中子粉末衍射研究表明, 框架对于 C_2H_2 有特殊的结合亲和力以及合适的孔限制, 使其具有较高的 $\text{C}_2\text{H}_2/\text{C}_2\text{H}_4$ 选择性。在 298 K、2.5 kPa 和 273 K、1.1 kPa 的条件下出现了逐渐吸附, 表明在 C_2H_2 吸附过程中, MOF 结构发生了轻微的变化。在 298 K、0.1 MPa 下, C_2H_2 的吸附量为 $57.3 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, 吸附选择性为 14.8。由于 ELM-12 的分离性能与“柔性-刚性”特征之间的关系尚未完全建立。 Zhang 等^[37]提出了一种“柔性-刚性”框架 $\text{Zn}_2(\text{Atz})_2\text{O}_x$ 独特的依赖于 C_2 的逐步开门行为。 C_2H_2 由于尺寸小, 利于其在孔结构中积累, 而 C_2H_4 分子不易被吸附在孔隙中, 与骨架的相互作用较弱, C_2H_4 的开孔阈值远大于 C_2H_2 , 因此该 MOF 能够将 $\text{C}_2\text{H}_2/\text{C}_2\text{H}_4$ 分离。由于 UTSA-300-Zn 拥有相对较小的内部笼子, 即 $0.35 \text{ nm} \times 0.39 \text{ nm} \times 0.41 \text{ nm}$, 在 C_2H_2 气氛、200 Pa 和 298 K 条件下开门时发生连接体旋转之前, C_2H_2 分子无法进入。2020 年, Wang 等^[38]通过 Cu 取代 Zn, Cu-F 键被拉长得到了孔腔扩大的 UTSA-300-Cu(或 NCU-100)(图 15)。

C_2H_2 吸附后, UTSA-300a-Cu 从封闭孔扩展到开放孔结构。 UTSA-300a-Cu 具有高的 C_2H_2 吸附容量

($4.75 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$)。 IAST 计算得到 298 K、0.1 MPa 下, $\text{C}_2\text{H}_2/\text{C}_2\text{H}_4$ (1 : 99) 吸附选择性为 7291。

3 C2 烃类混合物直接分离 C_2H_4

工业生产中, C_2H_4 原料中 C_2H_6 和 C_2H_2 的占比相对较小, 只要 C_2H_6 和 C_2H_2 被优先吸附, 就有可能实现 C_2H_4 与 C_2 烃类的直接分离, 从而获得高纯度的 C_2H_4 。2018 年, Hao 等^[39]设计并合成了一种刚性 MOF 材料——TJT-100, 穿透实验表明, 该骨架可作为吸附剂从 $V(\text{C}_2\text{H}_2) : V(\text{C}_2\text{H}_4) : V(\text{C}_2\text{H}_6) = 0.5 : 99 : 0.5$ 三元混合物中高效提纯 C_2H_4 , C_2H_4 纯度 $>99.997\%$ 。 GCMC 模拟表明, C_2H_2 与羧酸氧原子存在 $\text{C}-\text{H} \cdots \text{O}$ 相互作用, 与 Me_2NH_2^+ 和 DCPN 连接体存在 $\text{C} \cdots \text{C}$ 范德华相互作用; C_2H_6 与羧酸氧原子存在 $\text{C}-\text{H} \cdots \text{O}$ 相互作用, 与 Me_2NH_2^+ 存在 $\text{C} \cdots \text{C}$ 范德华相互作用, 而 C_2H_4 仅与 Me_2NH_2^+ 存在 $\text{C} \cdots \text{C}$ 范德华相互作用。2020 年, Xu 等^[40]通过 $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ 与 TBA 的溶剂热反应, 得到了 Azole-Th-1(图 16)。

C_2H_6 与框架的 3 个吸附区苯区、四唑杂环区、羧酸盐区都存在相互作用, 而 C_2H_4 只与苯区、四唑杂环区存在作用, $V(\text{C}_2\text{H}_6) : V(\text{C}_2\text{H}_2) : V(\text{C}_2\text{H}_4) = 90 : 1 : 9$ 三元混合物分离实验中 C_2H_4 最先流出, 工作容量达 $1.34 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ 。 Yang 等^[41]开发的一种微孔 MOF——NUM-9 对 $\text{C}_2\text{H}_6/\text{C}_2\text{H}_4/\text{C}_2\text{H}_2$ 混合物具有一定的分离性能。 C_2H_6 能与框架形成 4 个 $\text{C}-\text{H} \cdots \text{O}$, 与通道内苯环形成多个 $\text{C}-\text{H} \cdots \pi$ 相互作用, C_2H_2 存在与 Mg^{2+} 的相互作用 ($\text{C} \equiv \text{C} \cdots \text{Mg}$) 以及 4 个 $\text{C}-\text{H} \cdots \text{O}$, 而 C_2H_4 与框架相互作用仅能形成 3 个 $\text{C}-\text{H} \cdots \text{O}$ 和 2 个 $\text{C}-\text{H} \cdots \pi$, 计算结果表明, $\text{C}_2\text{H}_6/\text{C}_2\text{H}_4$ 和 $\text{C}_2\text{H}_2/\text{C}_2\text{H}_4$ 吸附选择性大约为 1.5。 Wang 等^[42]以 MOF-525 为拓扑模板, 设计了 2 种含环戊二烯钴位点的四元羧酸配体, 与经典的六核钴节点组装得到了 2 例钴 MOFs: UPC-612 和 UPC-613(图 17)。

此 MOFs 与一般的钴 MOFs 相比, 增加了茂金属的作用位点。气体吸附实验表明, UPC-612 和 UPC-613

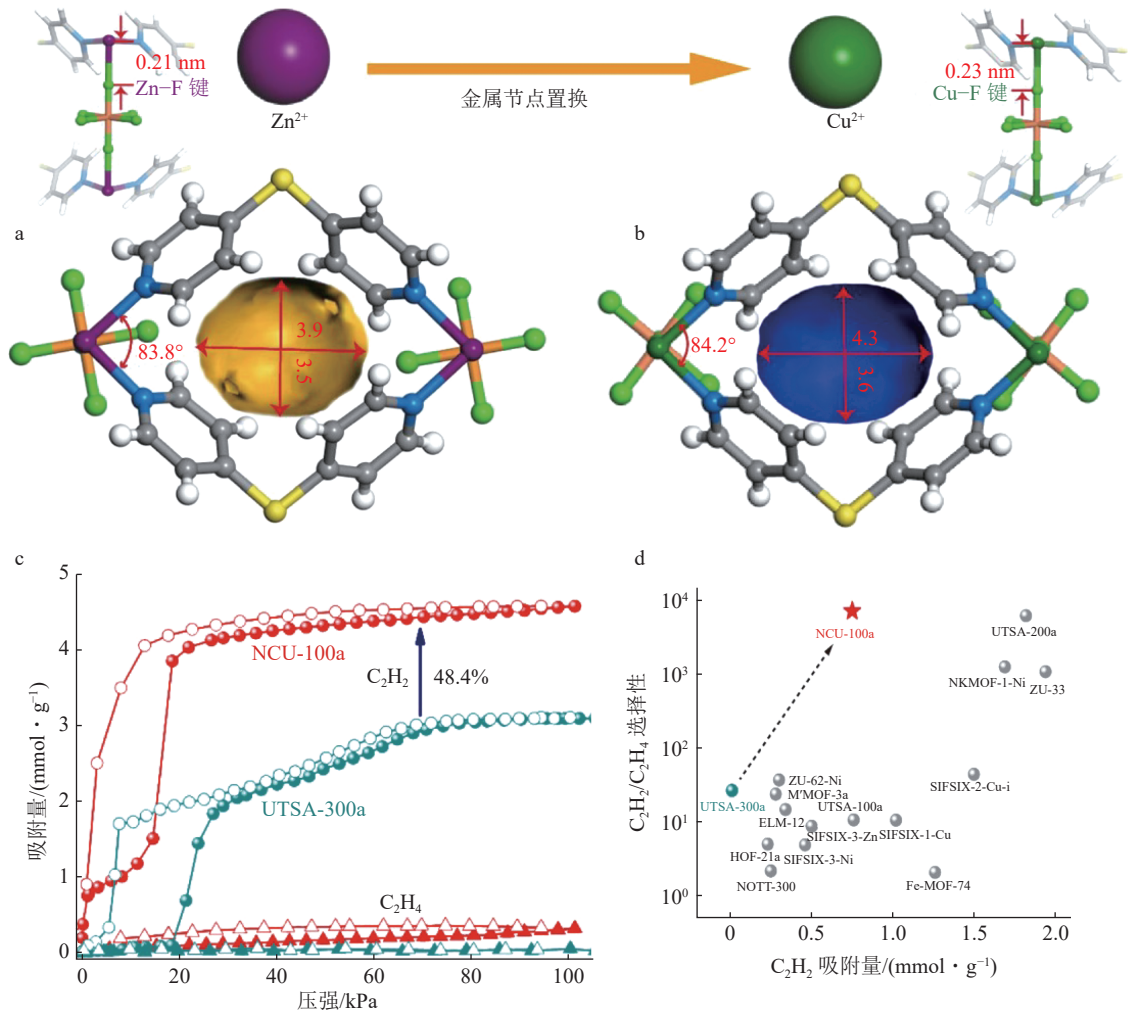


图 15 UTSA-300(Zn)的结构及窗口大小(a), NCU-100(Cu)的结构及窗口大小(b), NCU-100a 和 UTSA-300 的 C₂H₂ 与 C₂H₄ 吸附曲线(c), NCU-100a 与其他 MOFs C₂H₂/C₂H₄ 吸附选择性对比(d)^[38]

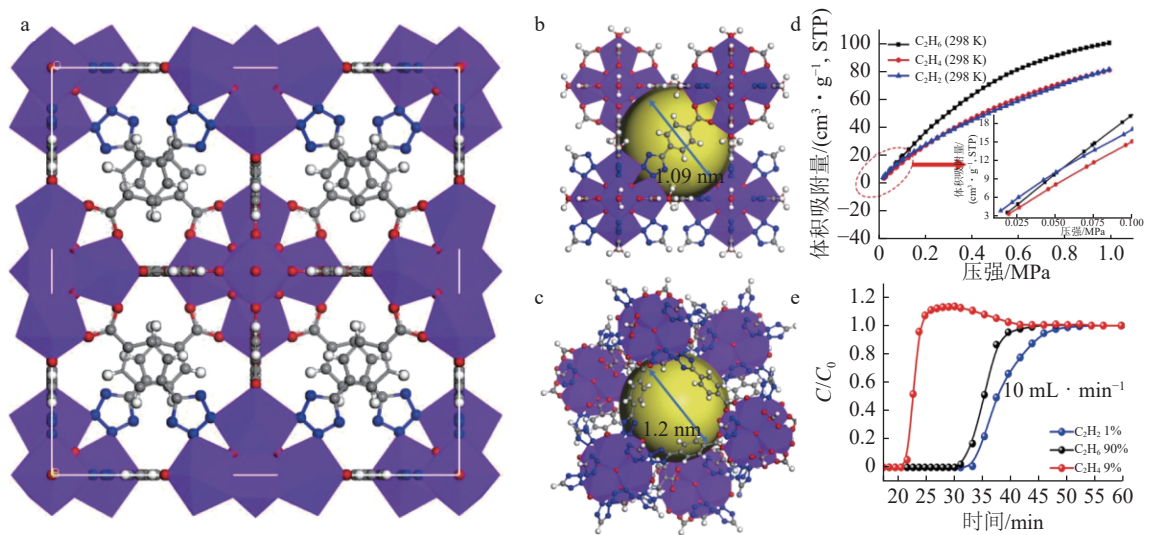


图 16 Azole-Th-1 的晶体结构(a), 超四面体笼(b), 超八面体笼(c), 298 K、0.1 kPa-0.1 MPa, C₂H₆、C₂H₄、C₂H₂ 的吸附等温线(d), C₂H₆/C₂H₄/C₂H₂(90/9/1)三元混合物分离曲线(e)^[40]

对 C₂H₆ 和 C₂H₄ 的吸附量要高于 C₂H₂。计算所得 C₂H₆/C₂H₄/C₂H₂ 吸附焓分别为 23.94、16.94、22.39 kJ · mol⁻¹

(UPC-612), 30.38、28.51、31.83 kJ · mol⁻¹(UPC-613), 通过密度泛函理论计算进一步确定了这种趋势。在

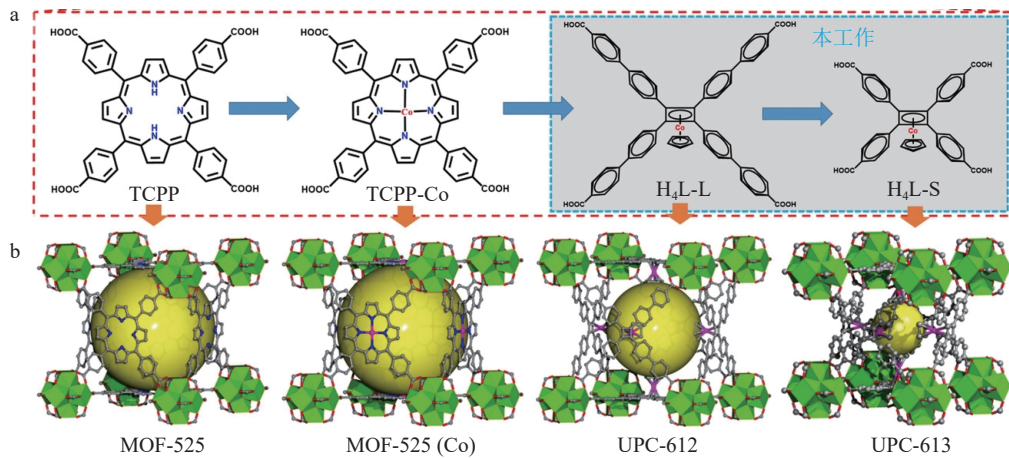


图 17 相似拓扑 Zr-MOF 所采用的配体 (a) 与所得 4 种 MOFs 的结构 (b)^[42]

此基础上,进一步的气体穿透实验发现 UPC-612 和 UPC-613 能够一步将 C₂H₄ 从等物质的量的 C₂ 烃类混合物中分离出来。其实工业生产中并不会局限于以单一材料作为分离剂来实现分离,2019 年,Chen 等^[43]采用了多个 MOFs 材料协同分离的策略(图 18)。

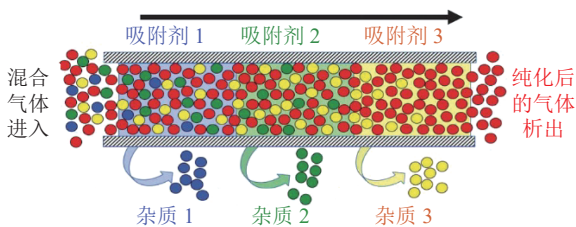


图 18 多组分吸附剂协同分离策略^[43]

他们成功地一步将 C₂H₄ 从 3 组分 C₂H₆/C₂H₄/C₂H₂ 或者 4 组分 CO₂/C₂H₆/C₂H₄/C₂H₂ 体系中分离出来^[43];通过选用 3 种超微孔 MOFs,即 Zn-atz-ipa (atz 为 3-氨基-1, 2, 4-三唑; ipa 为间苯二甲酸根)、TIFSIX-2-Cu-i (TIFSIX 为 TiF₆; 2 为 4, 4'-二吡啶乙炔; i 为穿插) 和 SIFSIX-3-Ni (SIFSIX=SiF₆²⁻; 3=吡嗪), 将其装入分离固定床, 通过调节这 3 种 MOFs 的比例及装配次序, 非常成功地一步获得了高纯的 C₂H₄。这种协同吸附分离技术将不同 MOFs 的优点集中起来, 不同 MOFs 中孔的几何形貌、化学组成等结构特点均得到了最大最优的发挥, 也为 MOFs 材料在 C₂ 烃类及其他分离应用中开拓了新的思路, 此项工作被认为是一种里程碑式的研究发现。

4 结论

目前基于 MOFs 材料对 C₂ 烃类的分离研究已经充分开展开来, 也取得了较多令人鼓舞的成果。MOFs 材料以其特有的结构特点, 在 C₂ 烃类吸附分离方面展现出了优异的性能, 这也使该项研究备受关注。可以认为, 这项研究目前初步引领着 C₂ 烃类分

离技术朝着低碳环保、绿色节能方向的努力和发展, 也非常有希望解决这方面的固有难题。

当然, MOFs 材料在 C₂ 烃类的吸附分离方面仍然存在如下一些问题:

1) 吸附选择性和吸附容量的矛盾。例如尽管分子筛理论上分离分子的最佳途径, 往往可以获得非常高的选择性分离常数, 但是其多为狭小的孔道所赋予, 这也就限制了此类 MOFs 的吸附容量, 使其不易在实际应用中大批量分离 C₂ 烃类。

2) 高吸附焓与 MOFs 节能再生的矛盾。例如 MOFs 对 C₂H₂ 高的吸附焓往往能够很有效地快速将少量 C₂H₂ 杂质从 C₂H₄ 中除去, 但是由于 C₂H₂ 和 MOFs 作用过强, 部分 MOFs 再生时还需要在加热、低压条件下脱掉孔洞中的 C₂H₂, 这又违背了低碳节能的初衷。

3) 选择性吸附 C₂H₄ 与实际中批量纯化 C₂H₄ 的矛盾。例如工业中的需求主要是除去 C₂H₄ 中少量的乙烷, 但是部分研究工作基于 C₂H₄ 与 MOFs 中强的作用位点, 优先吸附 C₂H₄, 这就使得纯化 C₂H₄ 时, 还需再增加脱气的过程, 并且对 MOFs 的用量及其本身的吸附量需求太高。

4) MOFs 设计构建与实际分离效果间的差距。目前报道的 MOFs 材料数量巨大, 但是能够有效分离 C₂ 烃类的 MOFs 材料依然不多, 况且部分用于 C₂ 烃类分离的 MOFs 的设计制备及性能分析依然依赖于不断的纠错和尝试, 这就需要加强理论分析及大数据筛选等方面的研究工作。

当然可以看到, 目前这个领域的研究者也正在逐步地考虑和解决上述问题, 并且相关的性能分析有意地去接近工业生产中具体分离的条件环境。后续的研究工作或许还应该注意以下问题:

1) 设计构建 MOFs 的成本问题。能够真正用于工业分离的 MOFs 首先要考虑造价, 这也是工业生产比

较关注的问题之一, 如何选择廉价的原料, 如何比较简单地制备获得目标 MOFs 需要考虑。

2) MOFs 的稳定性问题。尽管目前已有少数用于 C2 烃类分离的 MOFs 展现出很高的稳定性, 但是许多 MOFs 依然面临着水稳定性、酸碱稳定性等方面的问题, 这些都是限制其实际应用的重要因素。

3) 如何放大到工业生产, 以及化学与化工结合的问题等, 目前的研究多数都在化学实验室进行, 况且采用的样品量有限, 后续的研究应该考虑相应 MOFs 是否适合大量的烃类分离, 以及化工领域涉及的流量、压力、设备条件、其他副产物干扰等。

总之, 尽管将 MOFs 应用在 C2 烃类的实际分离中还有不少的工作需要完善, 但是根据目前的研究发展状况来看, 相信未来许多问题都会被逐渐克服和解决, 能够真正地利用高性能 MOFs 材料高效分离 C2 烃类, 达到工业生产的要求非常值得期待。

5 参考文献

- [1] SHOLL D S, LIVELY R P. Seven chemical separations to change the world[J]. *Nature*, 2016, 532: 435
- [2] LOPES F V S, GRANDE C A, RIBEIRO A M, et al. Effect of ion exchange on the adsorption of steam methane reforming off-gases on zeolite 13X[J]. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 2010, 55: 184
- [3] GRANDE C A, GASCON J, KAPTEIJN F, et al. Propane/propylene separation with Li-exchanged zeolite 13X[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2010, 160: 207
- [4] CHOI B U, CHOI D K, LEE Y W, et al. Adsorption equilibria of methane, ethane, ethylene, nitrogen, and hydrogen onto activated carbon[J]. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 2003, 48: 603
- [5] SAI H, TAN K W, HUR K, et al. Hierarchical porous polymer scaffolds from block copolymers[J]. *Science*, 2013, 341: 530
- [6] BAO Z B, WANG J W, ZHANG Z G, et al. Molecular sieving of ethane from ethylene through the molecular cross-section size differentiation in gallate-based metal-organic frameworks[J]. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2018, 57: 16020
- [7] LIN R B, LI L B, ZHOU H L, et al. Molecular sieving of ethylene from ethane using a rigid metal-organic framework[J]. *Nature Materials*, 2018, 17: 1128
- [8] CHANG G G, HUANG M H, SU Y, et al. Immobilization of Ag(I) into a metal-organic framework with $-SO_3H$ sites for highly selective olefin-paraffin separation at room temperature[J]. *Chemical Communications*, 2015, 51: 2859
- [9] LIAO P Q, ZHANG W X, ZHANG J P, et al. Efficient purification of ethene by an ethane-trapping metal-organic framework[J]. *Nature Communications*, 2015, 6: 8697
- [10] LIN R B, WU H, LI L B, et al. Boosting ethane/ethylene separation within isoreticular ultramicroporous metal-organic frameworks[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2018, 140: 12940
- [11] PEI J Y, WANG J X, SHAO K, et al. Engineering microporous ethane-trapping metal-organic frameworks for boosting ethane/ethylene separation[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, 8: 3613
- [12] LI L B, LIN R B, KRISHNA R, et al. Ethane/ethylene separation in a metal-organic framework with iron-peroxo sites[J]. *Science*, 2018, 362: 443
- [13] QAZVINI O T, BABARAO R, SHI Z L, et al. A robust ethane-trapping metal-organic framework with a high capacity for ethylene purification[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2019, 141: 5014
- [14] WANG X, NIU Z, AL-ENIZI A M, et al. Pore environment engineering in metal-organic frameworks for efficient ethane/ethylene separation[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7: 13585
- [15] LYSOVA A A, SAMSONENKO D G, DOROVATOV-SKII P V, et al. Tuning the molecular and cationic affinity in a series of multifunctional metal-organic frameworks based on dodecanuclear Zn(II) carboxylate wheels[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2019, 141: 17260
- [16] LYSOVA A A, SAMSONENKO D G, KOVALENKO K A, et al. A series of mesoporous metal-organic frameworks with tunable window sizes and exceptionally high ethane over ethylene adsorption selectivity[J]. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2020, 59: 20561
- [17] GENG S B, LIN E, LI X, et al. Scalable room-temperature synthesis of highly robust ethane-selective metal-organic frameworks for efficient ethylene purification[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2021, 143: 8654
- [18] GUCUYENER C, VAN DEN BERGH J, GASCON J, et al. Ethane/ethene separation turned on its head: selective ethane adsorption on the metal-organic framework ZIF-7 through a gate-opening mechanism[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2010, 132: 17704
- [19] XIANG S C, ZHANG Z J, ZHAO C G, et al. Rationally tuned micropores within enantiopure metal-organic frameworks for highly selective separation of acetylene and ethylene[J]. *Nature Communications*, 2011, 2: 204
- [20] HU T L, WANG H L, LI B, et al. Microporous metal-organic framework with dual functionalities for highly efficient removal of acetylene from ethylene/acetylene mixtures[J]. *Nature Communications*, 2015, 6: 7328
- [21] WEN H M, LI B, WANG H L, et al. High acetylene/

- ethylene separation in a microporous zinc(II) metal-organic framework with low binding energy[J]. *Chemical Communications*, 2016, 52: 1166
- [22] LEE J, CHUAH C Y, KIM J, et al. Separation of acetylene from carbon dioxide and ethylene by a water-stable microporous metal-organic framework with aligned imidazolium groups inside the channels[J]. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2018, 57: 7869
- [23] WANG J W, LI L Y, GUO L D, et al. Adsorptive separation of acetylene from ethylene in isostructural gallate-based metal-organic frameworks[J]. *Chemistry: A European Journal*, 2019, 25: 15516
- [24] LI B, CUI X L, O'NOLAN D, et al. An ideal molecular sieve for acetylene removal from ethylene with record selectivity and productivity[J]. *Advanced Materials*, 2017, 29: 1704210
- [25] CUI X L, CHEN K J, XING H B, et al. Pore chemistry and size control in hybrid porous materials for acetylene capture from ethylene[J]. *Science*, 2016, 353: 141
- [26] WEN H M, LI B, WANG H L, et al. A microporous metal-organic framework with rare 1vt topology for highly selective C_2H_2/C_2H_4 separation at room temperature[J]. *Chemical Communications*, 2015, 51: 5610
- [27] YAO Z Z, ZHANG Z J, LIU L Z, et al. Extraordinary separation of acetylene-containing mixtures with microporous metal-organic frameworks with open O donor sites and tunable robustness through control of the helical chain secondary building units[J]. *Chemistry: A European Journal*, 2016, 22: 5676
- [28] WANG J W, XIE D Y, ZHANG Z G, et al. Efficient adsorption separation of acetylene and ethylene via supported ionic liquid on metal-organic framework[J]. *AIChE Journal*, 2017, 63: 2165
- [29] JIANG M D, CUI X L, YANG L F, et al. A thermostable anion-pillared metal-organic framework for C_2H_2/C_2H_4 and C_2H_2/CO_2 separations[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 352: 803
- [30] GU C K, LIU J, HU J B, et al. Highly selective separations of C_2H_2/C_2H_4 and C_2H_2/C_2H_6 in metal-organic frameworks via pore environment design[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2019, 58: 19946
- [31] LI H, LI L B, LIN R B, et al. Microporous metal-organic framework with dual functionalities for efficient separation of acetylene from light hydrocarbon mixtures[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2019, 7: 4897
- [32] WANG X, WANG X K, ZHANG X R, et al. A stable interpenetrated Zn-MOF with efficient light hydrocarbon adsorption/separation performance[J]. *Crystal Growth & Design*, 2020, 20: 5670
- [33] ZHANG Z Q, PEH S B, WANG Y X, et al. Efficient trapping of trace acetylene from ethylene in an ultramicroporous metal-organic framework: synergistic effect of high-density open metal and electronegative sites[J]. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2020, 59: 18927
- [34] LIN R B, LI L B, WU H, et al. Optimized separation of acetylene from carbon dioxide and ethylene in a microporous material[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2017, 139: 8022
- [35] SEN S, HOSONO N, ZHENG J J, et al. Cooperative bond scission in a soft porous crystal enables discriminatory gate opening for ethylene over ethane[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2017, 139: 18313
- [36] LI L B, LIN R B, KRISHNA R, et al. Efficient separation of ethylene from acetylene/ethylene mixtures by a flexible-robust metalorganic framework[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5: 18984
- [37] ZHANG P D, WU X Q, HE T, et al. Selective adsorption and separation of C-2 hydrocarbons in a "flexible-robust" metal-organic framework based on a guest-dependent gate-opening effect[J]. *Chemical Communications*, 2020, 56: 5520
- [38] WANG J, ZHANG Y, ZHANG P X, et al. Optimizing pore space for flexible-robust metal-organic framework to boost trace acetylene removal[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2020, 142: 9744
- [39] HAO H G, ZHAO Y F, CHEN D M, et al. Simultaneous trapping of C_2H_2 and C_2H_6 from a ternary mixture of $C_2H_2/C_2H_4/C_2H_6$ in a robust metal-organic framework for the purification of C_2H_4 [J]. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2018, 57: 16067
- [40] XU Z Z, XIONG X H, XIONG J B, et al. A robust Th-azole framework for highly efficient purification of C_2H_4 from a $C_2H_4/C_2H_2/C_2H_6$ mixture[J]. *Nature Communications*, 2020, 11: 3163
- [41] YANG S Q, SUN F Z, LIU P X, et al. Efficient purification of ethylene from C-2 hydrocarbons with an C_2H_6/C_2H_2 -selective metal-organic framework[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13: 962
- [42] WANG Y T, HAO C L, FAN W D, et al. One-step ethylene purification from an acetylene/ethylene/ethane ternary mixture by cyclopentadiene cobalt-functionalized metal-organic frameworks[J]. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2021, 60: 11350
- [43] CHEN K J, MADDEN D G, MUKHERJEE S, et al. Synergistic sorbent separation for one-step ethylene purification from a four-component mixture[J]. *Science*, 2019, 366: 241

Adsorption and separation of C2 hydrocarbons based on metal organic frameworks: research progress

LI Xiufang^{1,2)} JU Zhanfeng¹⁾ YUAN Daqiang^{1,2)}

(1) State Key Laboratory of Structural Chemistry, Fujian Institute of Research on the Structure of Matter,

Chinese Academy of Sciences, 350002, Fuzhou, Fujian, China;

2) University of Chinese Academy of Sciences, 100049, Beijing, China)

Abstract C2 hydrocarbons including ethane, ethylene and acetylene are widely used in petrochemical industry, their separation and purification is an important process in chemical production. Due to rather similar physical properties and molecular sizes, separation and purification of C2 hydrocarbons are extremely difficult. Cryogenic distillation is the main method used in current industry, which is extensively energy-consuming and require special equipment. Separation based on physical adsorption is regarded as economical with low energy demand. Porous adsorbents of metal organic-frameworks (MOFs), with diverse structure, high surface area, designable and functionable aperture, are considered most promising in C2 separation. In this review, researches on adsorption and separation of C2 hydrocarbons based on MOF in recent years are summarized, with a focus on relationship between structure and separation capacity. The mechanisms of these C2 separation process are discussed.

Keywords metal-organic frameworks materials; C2 hydrocarbons; adsorption and separation; structure; mechanism

【责任编辑: 陆有忠】