

· 研究论文 ·

文章编号: 1001-5493(2024)02-0147-10

DOI: 10.16026/j.cnki.ica.2024020147

锆基MOF孔道限域强化及其低碳烃吸附分离性能*

刘金辉¹, 周道浩¹, 肖喻文¹, 黄艳^{2**}, 张博¹, 王伟¹, 郭子阳¹, 李忠¹, 周欣^{1**}⁽¹华南理工大学化学与化工学院, 广州 510641; ²广州华芳烟用香精有限公司, 广州 510530)

摘要: 从天然气中回收C2/C3低碳烃组分以及乙烯/乙烷、丙烯/丙烷的分离纯化具有重要的工业价值, 吸附分离技术可以在常温常压下高效分离低碳烃。对金属有机骨架 (Metal-Organic Framework, MOF) 材料进行次级结构单元 (Second Building Units, SBU) 调控, 构筑限域强化的碱性孔道化学微环境并引入新的吸附位点, 可以提升其吸附分离性能。文章用三乙烯二胺 (TED) 取代Zr-TBAPy中SBU配位的水分子, 制备了具有更大烷烃吸附容量和选择性的TED@Zr-TBAPy。其中, TED_{1/3}@Zr-TBAPy表现出优先吸附烷烃的特征, 丙烷/丙烯、乙烷/乙烯的理想吸附溶液理论 (Ideal Adsorption Solution Theory, IAST) 选择性分别为1.32、1.49, 比Zr-TBAPy提高了15.7%和3.5%。常温常压下, 丙烷/甲烷和乙烷/甲烷的IAST选择性分别达到287和14, 比Zr-TBAPy提高了116%和19.7%, 超过大部分已报道的同类材料。机理研究表明, TED的引入提高了孔道的限域吸附作用, 同时引入对烷烃具有更强吸附作用的碱性新吸附位点TED, 两者协同强化了孔道对烷烃的C—H^{δ+}...N^{δ-}静电相互作用, 从而提高其对低碳烃的吸附选择性, 进而为提高MOFs吸附剂的低碳烃分离性能提供了一种可行的通用策略。

关键词: 烷烃选择性, 金属-有机骨架, 次级结构单元调控, 吸附作用, 低碳烃

中图分类号: TQ028.1 **文献标志码:** A

1 前言

天然气是一种重要的清洁燃料, 其使用量占全世界能源需求量的23.7%^[1]。天然气的主要成分是甲烷, 并伴有乙烷和少量丙烷, 这些低碳烃均是石油化工的基础原料。然而, 乙烷和丙烷在加压条件下容易液化^[2], 给天然气生产和管道运输设备带来安全隐患, 因此有必要在天然气制备过程中高选择性地分离回收乙烷和丙烷。乙烯和丙烯是化工行业中需求量最大的化学品, 主要通过蒸汽裂解和精馏纯化制备, 而传统的精馏纯化工艺分离乙烯/乙烷和丙烯/丙烷

能耗较大, 若使用吸附分离技术可显著降低分离能耗。上述低碳烃分离技术对实质性推进我国石化行业“双碳”目标的实现具有重要意义。

低碳烃分离纯化的关键挑战在于待分离组分具有相似的分子尺寸和分子极化率^[3-5], 高选择性的吸附剂是实现高效吸附分离过程的核心^[6]。开发高选择性的乙烷和丙烷吸附分离材料, 特别是具有烷烃-烯烃选择性的吸附分离材料, 对石化工业的低碳烃分离具有重要工业价值^[7-9]。近年来, 金属有机骨架 (Metal-Organic Framework, MOF) 材料由于孔道发达、结构多

* 收稿日期: 2023-07-13

基金项目: 国家自然科学基金项目 (基金号 22378138), 广东省基础与应用基础研究基金项目 (基金号 2021A1515010119)。
作者简介: 刘金辉 (1999—), 硕士研究生。

**通信作者: 黄艳, E-mail: huangyan1025@gmail.com; 周欣, E-mail: xinzhou@scut.edu.cn.

引用本文: 刘金辉, 周道浩, 肖喻文, 黄艳, 张博, 王伟, 郭子阳, 李忠, 周欣. 锆基MOF孔道限域强化及其低碳烃吸附分离性能[J]. 离子交换与吸附, 2024, 40(2):147-156.

Citation: LIU Jin-hui, ZHOU Dao-hao, XIAO Yu-wen, HUANG Yan, ZHANG Bo, WANG Wei, GUO Zi-yang, LI Zhong, ZHOU Xin. Pore Confinement Enhancing Strategy and Light Hydrocarbon Adsorptive Separation Performance of Zirconium-Based MOF [J]. Ion Exchange and Adsorption, 2024, 40(2):147-156.

样、孔径可调等优势被用于气体吸附分离^[10-12]、液相吸附分离^[13-14]、催化^[15-16]等研究。Lin等^[17]使用硝酸钙和方酸合成了一种具有刚性一维孔道的超微孔金属有机框架 $[\text{Ca}(\text{C}_4\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})]$ ，在常温常压下对乙烯和乙烷的吸附量分别达到 2.5 mmol/g 和 0.098 mmol/g。Li等^[18]报道了具有 sqc 拓扑结构的 HIAM-402，常温常压下丙烷的吸附容量达到 133.3 cm³/g，丙烷/丙烯的理想吸附溶液理论 (Ideal Adsorption Solution Theory, IAST) 选择性为 1.43。近年来，锆基 MOF 在低碳烃分离中展现出更大的吸附容量和良好的选择性。Zhang等^[19]报道了 UiO-67 在常温常压下对丙烷、乙烷、甲烷的吸附量分别为 8.18、3.00、0.45 mmol/g，从典型低碳烷烃混合物中吸附乙烷和丙烷的 IAST 选择性分别达到 8 和 65。Wang等^[20]报道了从丙烯中优先吸附丙烷的 $\text{g-C}_3\text{N}_4@\text{Zr-BPDC}$ 和 Zr-BPYDC ，常温常压下 $\text{g-C}_3\text{N}_4@\text{Zr-BPDC}$ 的丙烷容量高达 8.79 mmol/g，而 Zr-BPYDC 对丙烷/丙烯的 IAST 选择性达到 1.52。

对 MOF 的次级结构单元 (Second Building Units, SBU) 进行化学微环境调控，可以进一步提升 MOF 材料的吸附分离性能。本文选择结构稳定且孔道发达的 Zr-TBAPy (NU-1000) 作为吸附剂^[21]，使用三乙烯二胺 (TED) 取代 Zr-TBAPy 骨架配位的水分子，构建具有碱性表面化学微环境的限域孔道。通过限域作用强化孔道对烷烃的 $\text{C-H}^{\delta+}\cdots\text{N}^{\delta-}$ 静电吸附作用，得到低碳烃分离性能进一步增强的新型 TED@Zr-TBAPy 材料。结合吸附实验和分子模拟研究 TED@Zr-TBAPy 从甲烷中吸附乙烷和丙烷、丙烯/丙烷分离、乙烯/乙烷分离，并揭示其强化机理。

2 实验部分

2.1 仪器和试剂

仪器：BP121S 高精度电子天平，德国 Sartorius 公司；DZF-6020 真空干燥箱，上海齐欣科学仪器有限公司；KQ-500DE 超声仪，昆山市超声仪器有限公司；3-Flex 全功能型多用吸附仪，美国麦克默瑞公司；ASAP-2460 比表面积孔隙分析仪，美国麦克默瑞公司；D8 Advance 全自动 X 射线衍射仪，德国 Bruker 公司；Vector33 傅里叶变换红外光谱仪 (FT-IR)，德国 Bruker 公司。

试剂：氯化锆 (99.5%)、苯甲酸 (99.5%)、1,4-二叠氮双环[2,2,2]辛烷 (TED, 98%)，上海阿拉丁生化科技股份有限公司；1,3,6,8-四(4-羧基苯) 芘(98%)，北京百灵威科技有限公司；N,N-二甲基甲酰胺 (DMF) (分析纯)、浓盐酸 (分析纯)、丙酮 (99.5%)，广东光华科技股份有限公司。

2.2 Zr-TBAPy 的制备

Zr-TBAPy 的合成^[21]：将氯化锆 (70 mg, 0.30 mmol)、苯甲酸 (2700 mg, 22 mmol) 和 DMF (8 mL) 加入反应瓶中，超声 30 min 使其完全溶解。将反应瓶置于 80 °C 恒温 1 h，冷却至室温并加入 1,3,6,8-四(4-羧基苯) 芘 (40 mg, 0.06 mmol)，超声 20 min 后 120 °C 恒温 48 h，过滤得到粗制 Zr-TBAPy。

Zr-TBAPy 的活化^[22]：将粗制产物浸泡在 DMF (12 mL) 和盐酸 (8 mol/L, 0.5 mL) 的混合溶液中，置于 100 °C 的恒温箱中 24 h。用 DMF 和丙酮各洗 2 次，用丙酮浸泡 12 h，抽滤并将产物在 120 °C 真空干燥 6 h，得到 Zr-TBAPy 吸附剂。

2.3 TED@Zr-TBAPy 的制备

制备 Zr-TBAPy 的第一步，将 TED 添加到 DMF 中超声分散，后续与文献报道的 Zr-TBAPy 制备步骤一致。其中，TED 的添加量分别为 22.5、15.0、11.3 和 7.5 mg，分别标记为 TED_{1/1}@Zr-TBAPy、TED_{2/3}@Zr-TBAPy、TED_{1/2}@Zr-TBAPy、TED_{1/3}@Zr-TBAPy (TED 与活化后 Zr₆ 簇上饱和和位点的物质的量比分别为 1:1、2:3、1:2、1:3)。

2.4 测试方法

使用 Bruker D8 Advance X 射线衍射仪进行粉末 X 射线衍射表征，采用 CuK α 射线，光管电压为 40 kV，电流为 40 mA。使用 Bruker Vector33 型测试仪进行傅里叶变换红外光谱 (Fourier-Transform Infrared Spectroscopy, FT-IR) 表征。使用 Micrometrics ASAP 2460 比表面积和孔隙度分析仪测量 77 K 下的 N₂ 等温线。使用 Micromeritics 3-Flex 全自动表面分析仪测试材料在 298 K 下甲烷、乙烷、乙烯、丙烷和丙烯的吸附等温线。

2.5 分子模拟方法

分子模型构建：使用 Planas 等^[23]报道的 Zr-TBAPy 晶体结构，对 SBU 化学结构进行优化，用 TED 替换配位在 Zr 上的水分子，得到 TED@Zr-TBAPy 的结构。

吸附过程模拟: 用 Materials Studio 2017 的 Forcite 模块将结构模型优化至能量最低, 用 Adsorption Locator 模块计算吸附构型和能量。使用 UFF 通用力场^[24]描述模型中所有原子, 使用 QEq^[25]方法计算原子电荷。采用 10^5 平衡步和 10^6 生成步, 能量、受力、应力、位移的收敛阈值分别设置为 2×10^{-5} kcal/mol、 0.001 kcal·mol⁻¹·Å⁻¹、 0.001 GPa、 1×10^{-5} Å。吸附能 E_{ads} 的计算公式为

$$E_{\text{ads}} = E_{\text{rigid}} + E_{\text{def}} \quad (1)$$

式 (1) 中: E_{rigid} 为刚性分子模型在吸附过程中放出的能量; E_{def} 为刚性分子模型发生结构弛豫时引入的能量变化。

孔道结构模拟: 在 Zeo++ 软件^[26]孔道中使用半径为 1.86 Å 的探针 (N_2) 分析吸附剂孔道的几何结构, 计算全局最大孔径直径 (GCD)、孔径极限直径 (PLD) 和最大孔径直径 (LCD), 如图 1 所示。

3 结果与讨论

3.1 晶体结构

图 2 (a) 显示的 Zr-TBAPy 的衍射峰与文献^[21]

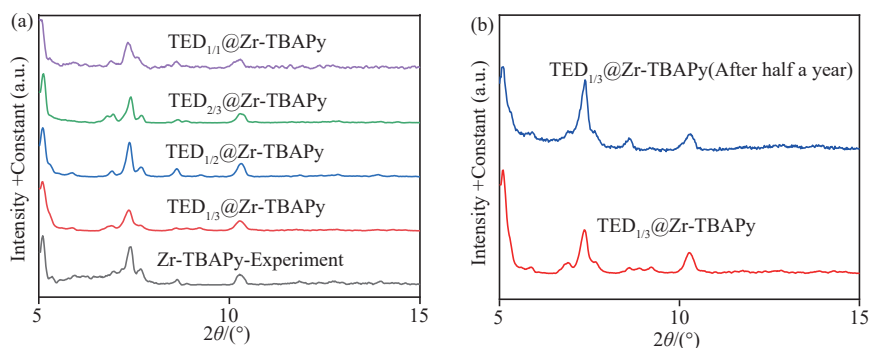


图 2 Zr-TBAPy 和 TED@Zr-TBAPy 的 XRD 图: (a) 不同 TED 负载量的 XRD 图; (b) TED_{1/3}@Zr-TBAPy 放置半年的 XRD 图。

Figure 2 The XRD patterns of Zr-TBAPy and TED@Zr-TBAPy: (a) XRD patterns of different TED addition amounts; (b) XRD image of TED_{1/3}@Zr TBAPy placed for six months.

3.2 吸附等温线

图 3 (a) 表明, 在 298 K、1 bar 下, 当 TED 负载量为 1/3 时, Zr-TBAPy 的丙烷吸附量有较大提升且丙烷选择性也有一定的提高。因此, 后续只对 TED_{1/3}@Zr-TBAPy 进行进一步的性能分析和机理探究。图 3 (b) 表明, Zr-TBAPy 具有丙烷/丙烯选择性、乙烷/乙烯选择性以及较好的甲烷/乙烷/丙烷混合气分离性能。当 TED 负载量为 1/3 时, 其相较于原材料, Zr-TBAPy 的丙烷以及乙烷的吸附量分别提高了 2.9%、5.7%。

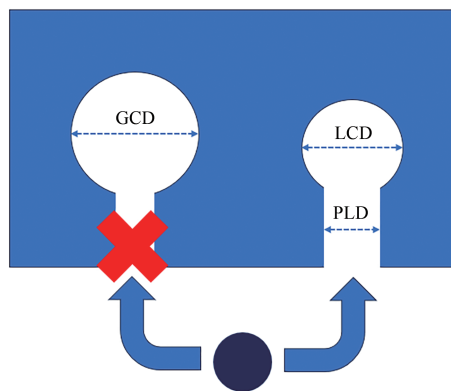


图 1 分子模拟中孔隙参数的定义。

Figure 1 Definition of pore parameters in molecular simulation.

报道一致, 而 TED@Zr-TBAPy 在 5.1° 、 7.4° 、 10.2° 时具有与 Zr-TBAPy 相似的特征峰, 说明 TED@Zr-TBAPy 继承了 Zr-TBAPy 的晶体结构, 且 TED 不会阻碍 TED@Zr-TBAPy 中晶体相的生长。图 2 (b) 比较了 2 种材料在潮湿空气 (相对湿度约为 50%) 中放置半年以后的 XRD 图, 晶体结构均保持良好, 说明 TED@Zr-TBAPy 具有较高的水汽稳定性。

3.3 化学环境

图 4 显示, TED_{1/3}@Zr-TBAPy 同时具有 Zr-TBAPy 和 TED 的红外振动峰, 表明 TED 被成功引入 TED_{1/3}@Zr-TBAPy 结构中。其中, 对于 TED_{1/3}@Zr-TBAPy, 1425 、 1529 、 1602 、 1699 cm⁻¹ 来自 Zr-TBAPy 中的苯环振动峰。此外, TED 在 1680 cm⁻¹ 处的 C—N 振动在 TED_{1/3}@Zr-TBAPy 中发生了红移, 说明 C—N 键的强度在 TED_{1/3}@Zr-TBAPy 中被削弱, 这很可能是由 Zr 与 TED 的配位作用引起的。配位作用可以使 TED 在孔道中

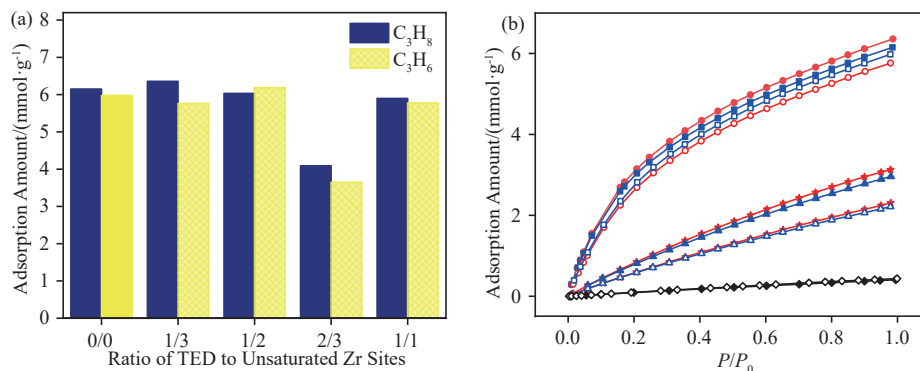


图3 (a) 298 K、1 bar 条件下 Zr-TBAPy 和 TED@Zr-TBAPy 对丙烷和丙烯的吸附量; (b) 298 K 下 Zr-TBAPy 和 TED_{1/3}@Zr-TBAPy 的吸附等温线.

Figure 3 (a) C₃H₈ and C₃H₆ adsorption amount column diagrams of Zr-TBAPy and TED@Zr-TBAPy at 298 K and 1 bar; (b) Adsorption isotherms of Zr-TBAPy and TED_{1/3}@Zr-TBAPy at 298 K.

●: C₃H₈ (TED_{1/3}@Zr-TBAPy); ○: C₃H₆ (TED_{1/3}@Zr-TBAPy); ■: C₃H₈ (Zr-TBAPy); □: C₃H₆ (Zr-TBAPy); ★: C₂H₆ (TED_{1/3}@Zr-TBAPy); ☆: C₂H₄ (TED_{1/3}@Zr-TBAPy); ▲: C₂H₆ (Zr-TBAPy); △: C₂H₄ (Zr-TBAPy); ◆: CH₄ (TED_{1/3}@Zr-TBAPy); ◇: CH₄ (Zr-TBAPy).

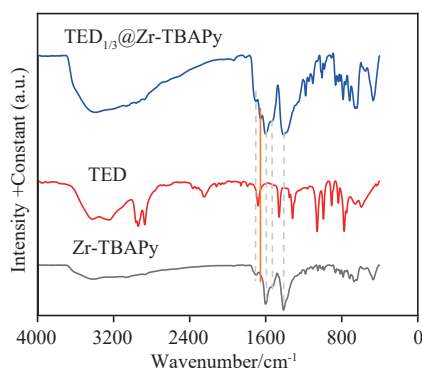


图4 TED_{1/3}@Zr-TBAPy 和 Zr-TBAPy 的 FT-IR 光谱.

Figure 4 The FT-IR spectra of TED_{1/3}@Zr-TBAPy and Zr-TBAPy.

高度分散, 有利于增强孔道的限域作用, 增加表面粗糙度, 并提高材料的吸附能力和增大比表面积。

3.4 孔道结构

图5 (a) 显示, TED_{1/3}@Zr-TBAPy 和 Zr-TBAPy

的 N₂ 等温线同时具有 I (a) 型和 IV (a) 型等温线的特征, N₂ 吸附量在相对压力为 0.00~0.02 的低压范围内快速增加, 并在相对压力为 0.2~0.3 时出现了 H2 (b) 型回滞环, 说明两者均具有发达的微孔结构和介孔结构。低压范围内, TED_{1/3}@Zr-TBAPy 的氮气吸附量比 Zr-TBAPy 增加更多, 说明 TED_{1/3}@Zr-TBAPy 具有更发达的微孔孔道, TED 的引入增强了孔道限域效应。图 5 (b) 表明 TED_{1/3}@Zr-TBAPy 和 Zr-TBAPy 的孔径分布集中在 11 Å 和 27 Å, 说明 TED_{1/3}@Zr-TBAPy 也具有 Zr-TBAPy 发达的孔道结构。但是, TED_{1/3}@Zr-TBAPy 的孔容得到了提升, 类似的情况在其他 SBU 改性材料中也有报道^[27], 这主要归因于 TED 的引入增大了孔道的表面粗糙度和限域吸附作用。表 1 显示, TED_{1/3}@Zr-TBAPy 的 BET 比表面积为 1568 m²/g, 比 Zr-TBAPy 提升了 51.5%; 孔容为 0.92 cm³/g, 比原材料提升了 37.3%。

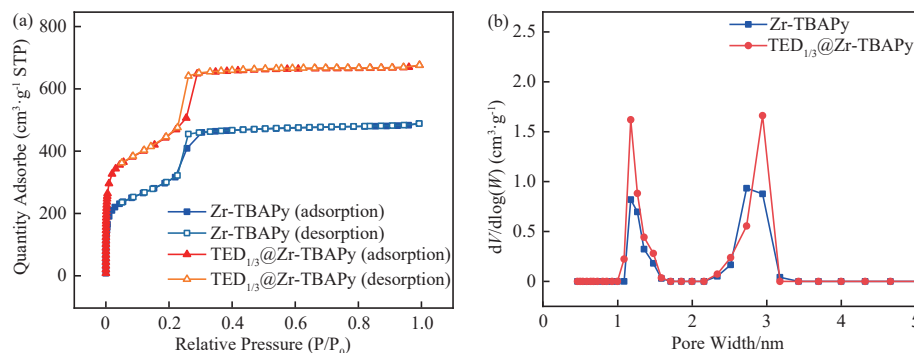


图5 (a) Zr-TBAPy 和 TED_{1/3}@Zr-TBAPy 的 N₂ 曲线; (b) Zr-TBAPy 和 TED_{1/3}@Zr-TBAPy 的孔径分布.

Figure 5 (a) The N₂ curves and (b) pore size distribution of Zr-TBAPy and TED_{1/3}@Zr-TBAPy.

表1 吸附剂的 BET 比表面积和孔容.

Table1 BET surface area and pore volume of the adsorbents.

吸附剂	BET 比表面积/(m ² ·g ⁻¹)	孔容/(cm ³ ·g ⁻¹)		
		V _t	V _{micro}	V _{meso}
Zr-TBAPy	1035	0.67	0.17	0.50
TED _{1/3} @Zr-TBAPy	1568	0.92	0.18	0.74

3.5 IAST 选择性

使用双位点 DSLF 模型 (方程 2) 对等温线进行拟合, 并用 Myers 等^[28]的 IAST 计算吸附选择性, 计算公式为

$$q = q_{m,1} \frac{b_1 p^{n_1}}{1 + b_1 p^{n_1}} + q_{m,2} \frac{b_2 p^{n_2}}{1 + b_2 p^{n_2}} \quad (2)$$

式中: q 表示吸附剂的平衡吸附量, mmol/g; $q_{m,i}$ 表示吸附位点 i 的饱和吸附容量, mmol/g; b_i 表示位点 i 的亲系数; n_i 表示位置 i 的理想均匀表面偏差。表 2 列出了 DSLF 模型的拟合参数及相关系数。

表2 DSLF 模型的拟合参数及相关系数.

Table 2 The fitting parameters of DSLF model and the corresponding correlation coefficients.

参数	Zr-TBAPy					TED _{1/3} @Zr-TBAPy				
	C ₃ H ₈	C ₃ H ₆	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄	CH ₄	C ₃ H ₈	C ₃ H ₆	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄	CH ₄
$q_{m,1}$	9.64	9.06	13.92	13.04	2.68	13.85	15.74	17.68	12.99	2.47
b_1	0.0037	0.0037	0.0018	0.0025	0.0016	0.0017	0.0016	0.0017	0.0019	0.0019
n_1	0.96	0.96	0.99	1.04	0.96	0.97	0.99	0.98	0.99	0.99
$q_{m,2}$	3.52	3.62	0.26	0.053	0.0039	4.94	4.37	0.56	0.23	0.00017
b_2	0.068	0.044	0.034	0.0027	0.034	0.056	0.043	0.030	0.035	0.035
n_2	0.94	0.89	1.01	0.99	1.01	1.01	0.97	0.99	1.01	1.00
R^2	0.9999	0.9999	0.9999	0.9999	0.9999	0.9999	0.9999	0.9999	0.9999	0.9999

图 6 (a) 和 (b) 表明, TED_{1/3}@Zr-TBAPy 对等物质的量丙烷/丙烯和乙烷/乙烯混合气的选择性分别为 1.32 和 1.49, 比 Zr-TBAPy 分别提高了 15.7% 和 3.5%。图 6 (c) 和 (d) 表明, TED_{1/3}@Zr-TBAPy 对等物质的量丙烷/甲烷和乙烷/甲烷混合气的选择性分别为 287 和 14, 比 Zr-TBAPy 分别提高了 116% 和 19.7%。

图 7 比较了 TED_{1/3}@Zr-TBAPy 与已报道的其他吸附剂 (如 UPC-98^[29]、JUC-100^[30]、JUC-103^[30]、JUC-106^[30]、LIFM-ZZ-1^[31]、MIL-142A^[32]、UiO-67^[19]、PCN-224^[33]、JLU-Liu7^[34]、JLU-Liu15^[35]、JLU-Liu22^[36]、UiO-66^[37]、RT-MIL-100(Fe)^[38]、MOF-303^[39]、MIL-160^[39]、UTSA-35a^[40]、PAF-40-Mn^[41]、PAF-40-Fe^[41]、Ni(TMBDC)(DABCO)_{0.5}^[42]、DUT-52^[37]、JUC-220^[43]、FJI-C1^[44]、MFM-202a^[45]) 对丙烷/甲烷和乙烷/甲烷的吸附分离性能。TED_{1/3}@Zr-TBAPy 对丙烷/甲烷和乙烷/甲烷的吸附量之比分别为 15.9 和 7.8, 不仅比 Zr-TBAPy 提高了 13.0% 和 15.2%, 而且

超过大多数已报道的 MOF 吸附剂, 在低碳烃分离的应用中具有良好的潜力。

3.6 分子模拟

如图 8 (a) 和图 8 (b) 所示, 丙烷在 Zr-TBAPy 和 TED_{1/3}@Zr-TBAPy 孔道中与最强吸附位点的距离分别为 5.5 Å 和 4.9 Å, 可见 TED_{1/3}@Zr-TBAPy 对丙烷吸附作用更强。图 8 (c) 显示, TED_{1/3}@Zr-TBAPy 对多种低碳烃的吸附能量与 Zr-TBAPy 相比均有增强。一方面, TED 的引入使丙烷的最强吸附位点由钼不饱和位点变为 TED 的氮原子, 前者是路易斯酸性位点, 后者是可与烷烃 C—H 键形成 C—H^{δ+}...N^{δ-} 静电作用的路易斯碱性位点。另一方面, TED 分子本身具有较强的位阻作用, 表 3 表明 TED_{1/3}@Zr-TBAPy 多种孔道参数与 Zr-TBAPy 相比均有收缩。可见, TED 的引入不仅增强了孔道对烷烃的吸附作用, 还进一步通过孔道限域对这种选择性吸附机制进行了协同强化。

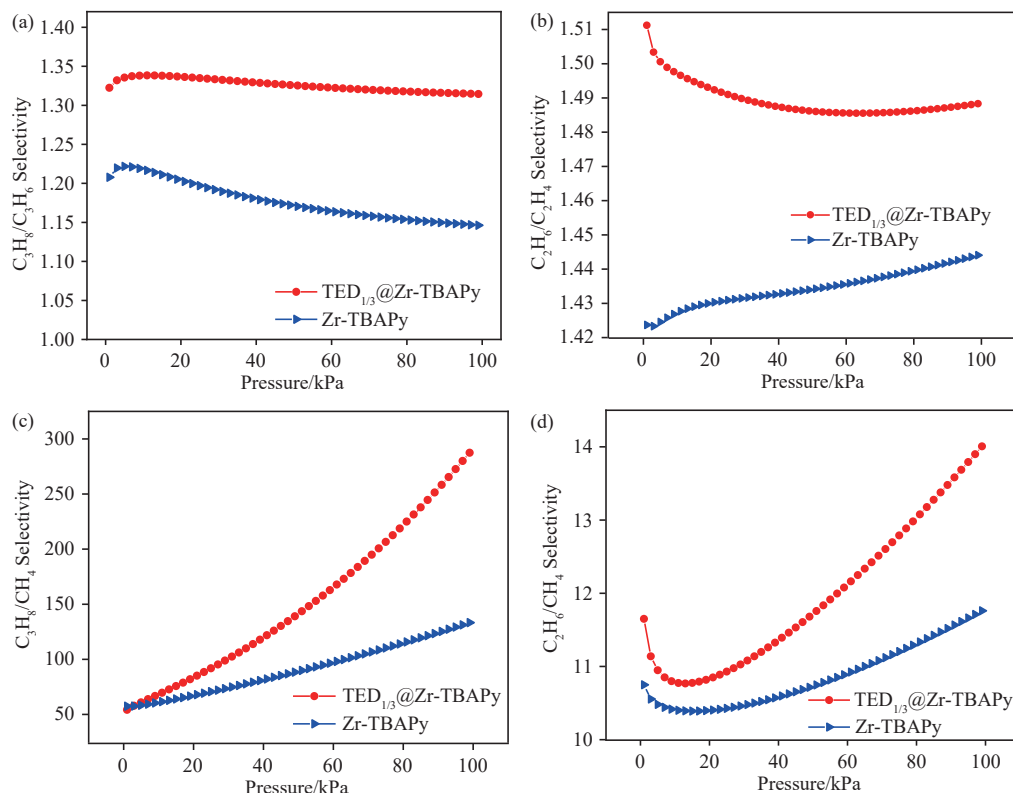


图6 Zr-TBAPy和TED_{1/3}@Zr-TBAPy在298 K下的IAST选择性:(a) C₃H₈/C₃H₆; (b) C₂H₆/C₂H₄; (c) C₃H₈/CH₄; (d) C₂H₆/CH₄.
Figure 6 IAST selectivity of Zr-TBAPy and TED_{1/3}@Zr-TBAPy to (a) C₃H₈/C₃H₆, (b) C₂H₆/C₂H₄, (c) C₃H₈/CH₄, (d) C₂H₆/CH₄ at 298 K.

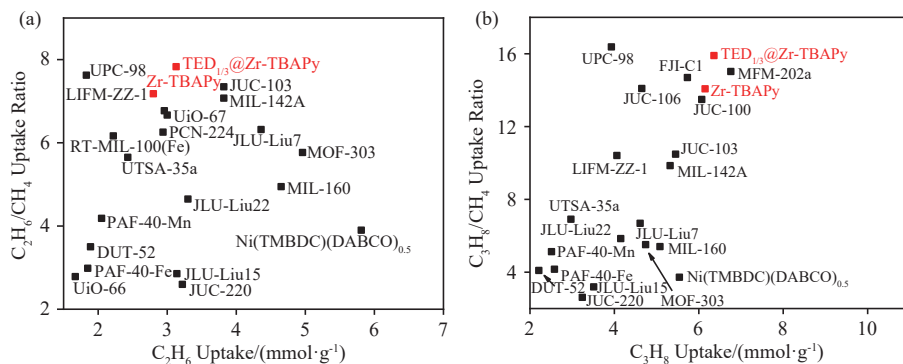


图7 不同吸附剂对 (a) 乙烷/甲烷 (b) 丙烷/甲烷的吸附分离性能比较
Figure 7 The comparison of the reported adsorbents for (a) C₂H₆/CH₄ and (b) C₃H₈/CH₄ uptake ratio against C₂H₆ and C₃H₈ uptake.

4 结论

本文提出了提高MOF吸附剂低碳烃分离性能的次级结构单元调控策略,用TED取代Zr-TBAPy中SBU配位的水分子,制备出对C1~C3烷烃烯烃具有更强吸附分离性能的新型吸附剂TED_{1/3}@Zr-TBAPy。机理研究表明,TED向MOF孔道内引入了可与烷烃形成C—

H^{δ+}...N^{δ-}静电作用的新吸附位点,并协同孔道限域作用强化了选择性吸附分离性能。TED_{1/3}@Zr-TBAPy常温常压下对等物质的量丙烷/丙烯、乙烷/乙烯、丙烷/甲烷、乙烷/甲烷的选择性比Zr-TBAPy分别提高了15.7%、3.5%、116%和19.7%,其性能达到已报道同类吸附剂的先进水平,在低碳烃分离中具有良好的应用潜力。

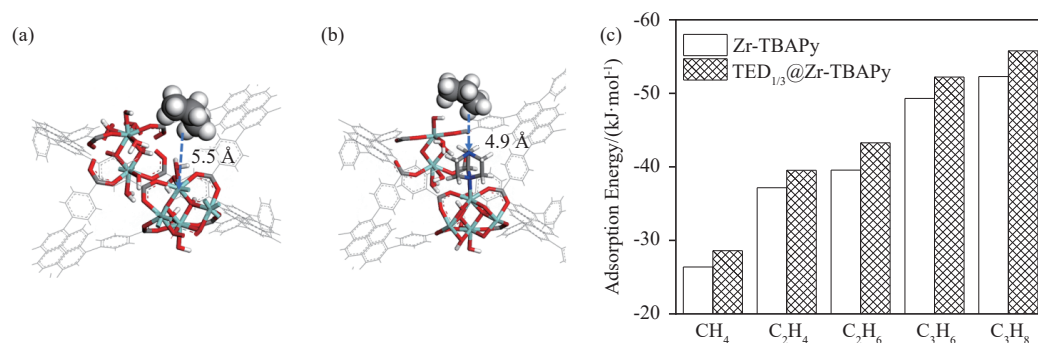


图8 (a) 丙烷在Zr-TBAPy中的吸附位点; (b) 丙烷在TED_{1/3}@Zr-TBAPy中的吸附位点; (c) 不同气体在Zr-TBAPy和TED_{1/3}@Zr-TBAPy上的吸附能量。

Figure 8 Simulated C₃H₈ adsorption site in (a) Zr-TBAPy, (b) TED_{1/3}@Zr-TBAPy, (c) adsorption energy of gases on Zr-TBAPy and TED_{1/3}@Zr-TBAPy.

表3 模拟孔径/Å.

Table 3 Simulated aperture/Å.

材料	GCD	PLD	LCD
Zr-TBAPy	29.06	28.42	29.06
TED _{1/3} @Zr-TBAPy	26.98	25.30	26.98

参考文献

- Khan M I, Yasmin T, Shakoor A. Technical overview of compressed natural gas (CNG) as a transportation fuel [J]. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, **2015**, 51: 785-797.
- Duan J, Jin W, Krishna R. Natural gas purification using a porous coordination polymer with water and chemical stability [J]. *Inorganic Chemistry*, **2015**, 54(9): 4279-4284.
- Ghazvini M F, Vahedi M, Nobar S N, Sabouri F. Investigation of the MOF adsorbents and the gas adsorptive separation mechanisms [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **2021**, 9(1): 104790.
- Jiang C, Wang X, Ouyang Y, Lu K B, Jiang W F, Xu H K, Wei X F, Wang Z F, Dai F N, Sun D F. Recent advances in metal-organic frameworks for gas adsorption/separation [J]. *Nanoscale Advances*, **2022**, 4(9): 2077-2089.
- Li X, Huang W, Wang X, Bian H, Yan B, Zhu B. A review on anion-pillared metal-organic frameworks (APMOFs) and their composites with the balance of adsorption capacity and separation selectivity for efficient gas separation [J]. *Coordination Chemistry Reviews*, **2022**, 470: 214714.
- Zhang S, Taylor M K, Jiang L, Ren H, Zhu G. Light hydrocarbon separations using porous organic framework materials [J]. *Chemistry-A European Journal*, **2020**, 26(15): 3205-3221.
- Böhme U, Barth B, Paula C, Kuhnt A, Schwieger W, Mundstock A, Caro J, Hartmann M. Ethene/ethane and propene/propane separation via the olefin and paraffin selective metal-organic framework adsorbents CPO-27 and ZIF-8 [J]. *Langmuir*, **2013**, 29(27): 8592-8600.
- Eduardo A G, Javier L C, Lide O A, Beatriz R M, Marta C P, Jorge G, Minguez E G, Freck K. Cation influence in adsorptive propane/propylene separation in ZIF-8 (SOD) topology [J]. *Chemical Engineering Journal*, **2019**, 371: 848-856.
- He C H, Wang Y, Chen Y, Wang X Q, Yang J F, Li L B, Li J P. Modification of the pore environment in UiO-type metal-organic framework toward boosting the separation of propane/propylene [J]. *Chemical Engineering Journal*, **2021**, 403: 126428.
- Chen K J, Madden D G, Pham T, Forrest K A, Kumar A, Yang Q Y, Xue W, Space B, Perry J J, Zhang J P. Tuning pore size in square-lattice coordination networks for size-selective sieving of CO₂ [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, **2016**, 55(35): 10268-10272.
- Li T, Jia X X, Chen H, Chang Z Y, Li L B, Wang Y, Li J P. Tuning the pore environment of MOFs toward efficient CH₄/N₂ separation under humid conditions [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **2022**, 14(13): 15830-15839.

- 12 陈亿昂, 耿妃薇, 曹香慧, 吐莹雪, 张珍坤. 金属有机框架材料工业应用中面临的挑战以及最新应对策略 [J]. 离子交换与吸附, **2023**, 39(1): 75-86.
- 13 李泽祺, 耿琳, 于美慧, 常泽, 卜显和. 金属-有机框架去除水中离子污染物的研究进展 [J]. 离子交换与吸附, **2022**, 38(4): 344-364.
- 14 王欣, 李立夏, 刘婉军, 张旭, 胡亚丛, 郭越新. UiO-66/PES吸附功能膜对水中苯酚的去除研究 [J]. 离子交换与吸附, **2021**, 37(1): 51-62.
- 15 肖咪, 李环, 韦梅峻, 封学军, 张致慧, 陈群. 一种新型离子型氨基酸金属-有机骨架对有机染料的光催化降解研究 [J]. 离子交换与吸附, **2021**, 37(1): 42-50.
- 16 周雪剑, 刘嘉辉, 金鑫, 杨一诺, 杨凯, 杨永芳. UiO-66-NH₂的制备及其光催化降解亚甲基蓝的性能研究 [J]. 离子交换与吸附, **2019**, 35(6): 541-552.
- 17 Lin R B, Li L, Zhou H L, Wu H, He C H. Molecular sieving of ethylene from ethane using a rigid metal-organic framework [J]. *Nature Materials*, **2018**, 17(12): 1128-1133.
- 18 Li X Y, Liu J Q, Zhou K, Ullah S, Wang H, Zou J Z, Thonhauser T, Li J. Tuning metal-organic framework (MOF) topology by regulating ligand and secondary building unit (SBU) geometry: structures built on 8-Connected M₆ (M = Zr, Y) clusters and a flexible tetracarboxylate for propane-selective propane/propylene separation [J]. *Journal of the American Chemical Society*, **2022**, 144(47): 21702-21709.
- 19 Zhang Y, Xiao H, Xin Z, Xun W, Zhong L. Selective adsorption performances of UiO-67 for separation of light hydrocarbons C₁, C₂, and C₃ [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **2017**, 56(30): 8689-8696.
- 20 Wang S, Zhang Y F, Tang Y N, Wen Y J, Lv Z Q, Liu S H, Li X, Zhou X. Propane-selective design of zirconium-based MOFs for propylene purification [J]. *Chemical Engineering Science*, **2020**, 219(29): 115604-115610.
- 21 Mondloch J E, Bury W, Fairen-Jimenez D, Kwon S, Demarco E J, Weston M H, Sarjeant A A, Nguyen S B T, Stair P C, Snurr R Q. Vapor-phase metalation by atomic layer deposition in a metal-organic framework [J]. *Journal of the American Chemical Society*, **2013**, 135(28): 10294-10297.
- 22 Feng D W, Gu Z Y, Li J R, Jiang H L, Wei Z W, Zhou H C. Zirconium-Metalloporphyrin PCN-222: mesoporous metal-organic frameworks with ultrahigh stability as biomimetic catalysts [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, **2012**, 51(41): 10307-10310.
- 23 Planas N, Mondloch J E, Tussupbayev S, Borycz J, Gagliardi L, Hupp J T, Farha O K, Cramer C J. Defining the proton topology of the Zr₆-Based metal-organic framework NU-1000 [J]. *Journal of Physical Chemistry Letters*, **2014**, 5(21): 3716-3723.
- 24 Rappe A K, Casewit C J, Colwell K S, Goddard W A I, Skiff W M J. UFF, a full periodic table force field for molecular mechanics and molecular dynamics simulations [J]. *Journal of the American Chemical Society*, **1992**, 114(25): 10024-10035.
- 25 Rappe A K, Goddard W A. Charge equilibration for molecular dynamics simulations [J]. *The Journal of Physical Chemistry*, **1991**, 95(8): 3358-3363.
- 26 王磊, 方桂英, 阳庆元. 金属-有机骨架材料CO₂捕获性能的大规模计算筛选 [J]. 化工学报, **2019**, 70(3): 1135-1143.
- 27 Wu Y F, Lv Z Q, Zhou X, Peng J J, Tang Y N, Li Z. Tuning secondary building unit of Cu-BTC to simultaneously enhance its CO₂ selective adsorption and stability under moisture [J]. *Chemical Engineering Journal*, **2019**, 355: 815-821.
- 28 Myers A L, Prausnitz J M J A J. Thermodynamics of mixed-gas adsorption [J]. *AIChE Journal*, **1965**, 11(1): 121-127.
- 29 Wang X, Wang X, Zhang X, Fan W, Sun D. A stable interpenetrated Zn-MOF with efficient light hydrocarbon adsorption/separation performance [J]. *Crystal Growth & Design*, **2020**, 20(9): 5670-5765.
- 30 Jia J T, Wang L, Sun F X, Jing X F, Bian Zheng, Gao L X, Rajamani K, Zhu G S. The adsorption and simulated separation of light hydrocarbons in isorecticular metal-organic frameworks based on dendritic ligands with different aliphatic side chains [J]. *Chemistry*, **2014**, 20(29): 9073-9080.
- 31 Zeng Z, Wang W, Xiong X, Zhu N, Jiang J J. Flexible microporous copper(II) metal-organic framework toward the storage and separation of C₁-C₃ hydrocarbons in natural gas [J]. *Inorganic Chemistry*, **2021**, 60(12): 8456-8460.
- 32 Yuan Y N, Wu H C, Xu Y Z, Lv D F, Tu S, Wu Y, Li Zhong, Xia Q B. Selective extraction of methane from C₁/C₂/C₃ on moisture-resistant MIL-142A with interpenetrated networks [J]. *Chemical Engineering Journal*, **2020**, 395: 125057.

- 33 Shi R F, Lv D F, Chen Y W, Wu H X, Liu B Y, Xia Q B, Li Z. Highly selective adsorption separation of light hydrocarbons with a porphyrinic zirconium metal-organic framework PCN-224 [J]. *Separation and Purification Technology*, **2018**, 207: 262-268.
- 34 Luo J H, Wang J, CAO Y, Yao S, Zhang L R, Huo Q S, Liu Y L. Assembly of an indium-porphyrin framework JLU-Liu7: a mesoporous metal-organic framework with high gas adsorption and separation of light hydrocarbons [J]. *Inorganic Chemistry Frontiers*, **2017**, 4(1): 139-143.
- 35 Luo X, Sun L, Zhao J, Li D S, Wang D, Li G, Huo Q, Liu Y. Three metal-organic frameworks based on binodal inorganic building units and hetero-O, N donor ligand: solvothermal syntheses, structures, and gas sorption properties [J]. *Crystal Growth & Design*, **2015**, 15(10): 4901-4907.
- 36 Wang D, Liu B, Yao S, Tao G H, Li Q S, Huo Y L. A polyhedral metal-organic framework based on the supermolecular building block strategy exhibiting high performance for carbon dioxide capture and separation of light hydrocarbons [J]. *Chemical Communications*, **2015**, 51(83): 15287-15289.
- 37 Zhang L, Xiong X H, Meng L L, Qin L Z, Chen C X, Wei Z W, Su C Y. Engineering pore nanospaces by introducing aromatic effects in UiO-66 for efficient separation of light hydrocarbons [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, **2023**, 11(24): 12902-12909.
- 38 Yuan B Q, Wang X, Zhou X, Xiao J, Li Z. Novel room-temperature synthesis of MIL-100(Fe) and its excellent adsorption performances for separation of light hydrocarbons [J]. *Chemical Engineering Journal*, **2019**, 355: 679-686.
- 39 Xian S K, Peng J J, Pandey H, Thonhauser T, Wang H, Li J. Robust metal-organic frameworks with high industrial applicability in efficient recovery C₃H₈ and C₂H₆ from natural gas upgrading [J]. *Engineering*, **2022**, 23: 56-63.
- 40 He Y B, Zhang Z J, Xiang S C, Fronczek F R, Krishna R, Chen B L. A robust doubly interpenetrated metal-organic framework constructed from a novel aromatic tricarboxylate for highly selective separation of small hydrocarbons [J]. *Chemical Communications*, **2012**, 48(52): 6493-6495.
- 41 Meng S, Ma H P, Jiang L C, Ren H, Zhu G S. A facile approach to prepare porphyrinic porous aromatic frameworks for small hydrocarbon separation [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, **2014**, 2(35): 14536-14541.
- 42 Wu Y, Liu Z, Peng J, Wang X, Li Z. Enhancing selective adsorption in a robust pillared-layer metal-organic framework via channel methylation for the recovery of C₂-C₃ from natural gas [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **2020**, 12(46): 51499-51505.
- 43 Shi X L, Zu Y C, Li X L, Zhao T Y, Ren H, Sun F X. Highly selective adsorption of light hydrocarbons in a HKUST-like MOF constructed from spirobifluorene-based octacarboxylate ligand by a substitution strategy [J]. *Nano Research*, **2023**, 16(7):10652-10659.
- 44 Huang Y B, Lin Z J, Fu H R, Wang F, Cao R. Porous anionic indium-organic framework with enhanced gas and vapor adsorption and separation ability [J]. *ChemSuschem*, **2014**, 7(9): 2647-2653.
- 45 Gao S, Morris C G, Lu Z, Yan Y, Godfrey H G W, Murray C, Tang C C, Thomas K M, Yang S, Schröder M. Selective hysteretic sorption of light hydrocarbons in a flexible metal-organic framework material [J]. *Chemistry of Materials*, **2016**, 28(7): 2331-2340.

Research paper

Pore Confinement Enhancing Strategy and Light Hydrocarbon Adsorptive Separation Performance of Zirconium-Based MOF

LIU Jin-hui¹, ZHOU Dao-hao¹, XIAO Yu-wen¹, HUANG Yan^{2*}, ZHANG Bo¹, WANG Wei¹,
GUO Zi-yang¹, LI Zhong¹, ZHOU Xin^{1*}

(¹ School of Chemistry and Chemical Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510641, China; ² Guangzhou Hua Fang Tobacco Flavors Co., Ltd., Guangzhou 510530, China)

Abstract Recovering C₂/C₃ hydrocarbon components from natural gas and separating ethylene/ethane and propylene/propane are of significant industrial value. Adsorptive separation technology can efficiently separate

hydrocarbons at ambient condition. The adsorption separation performance of MOF can be improved by regulating its secondary building unit (SBU) to construct the pore confinement, which enhances alkaline microenvironment with new adsorptive sites. In this work, TED@Zr-TBAPy adsorbents with higher alkane adsorption capacity and selectivity were prepared by replacing the water molecules from the SBU of Zr-TBAPy with triethylenediamine (TED). Among them, TED_{1/3}@Zr-TBAPy showed the preferential adsorption for alkane, with the IAST selectivity of 1.32 and 1.49 for propane/propylene and ethane/ethylene, respectively, which were 15.7% and 3.5% higher than that of Zr-TBAPy. Besides, the IAST selectivity for propane/methane and ethane/methane under normal temperature and pressure reached 287 and 14, respectively, which were 116% and 19.7% higher than Zr-TBAPy, respectively, surpassing most adsorbents in literature. Mechanistic studies showed that the TED enhanced the pore confinement effect and introduced new alkaline adsorption site, which synergistically promoted the C—H^{δ+}...N^{δ-} electrostatic interaction between alkane adsorbate and adsorbent's pore, thereby improving the selective adsorption mechanism for light hydrocarbons. This work demonstrated a feasible and general strategy to enhance the adsorptive performance of MOF adsorbents for the separation and purification of light hydrocarbons.

Keywords Alkane selectivity, Metal-organic framework, SBU-tuning, Adsorption, Light hydrocarbons

* **Corresponding author:** HUANG Yan, E-mail: huangyan1025@gmail.com; ZHOU Xin, E-mail: xinzhou@scut.edu.cn.