

引用本文: 吕道飞, 李永涛, 陈俞谷, 李翠诗, 欧梦如, 张柔, 林天麟, 周坪骏, 李灵峰, 苏江尚, 柳泽伟, 许锋, 彭俊洁, 王勋, 陈忻. 镍基金属有机框架材料对C6烷烃异构体吸附分离性能研究 [J]. 离子交换与吸附, 2025, 41(1): 73-82.

Citation: LV Dao-fei, LI Yong-tao, CHEN Yu-gu, LI Cui-shi, OU Meng-ru, ZHANG Rou, LIN Tian-lin, ZHOU Ping-jun, LI Jiong-feng, SU Jiang-shang, LIU Ze-wei, XU Feng, PENG Jun-jie, WANG Xun, CHEN Xin. Study on the Adsorptive Separation Performance of Nickel-Based Metal-Organic Framework for C6 Alkane Isomers [J]. Ion Exchange and Adsorption, 2025, 41(1): 73-82.

· 研究论文 ·

文章编号: 1001-5493(2025)01-0073-10

DOI: 10.16026/j.cnki.iea.2025010073

## 镍基金属有机框架材料对C6烷烃异构体吸附分离性能研究\*

吕道飞, 李永涛, 陈俞谷, 李翠诗, 欧梦如, 张柔, 林天麟, 周坪骏, 李灵峰, 苏江尚, 柳泽伟\*\*,  
许锋, 彭俊洁\*\*, 王勋, 陈忻

(佛山大学环境与化工学院, 佛山 528000)

**摘要:** 石油化工行业分离汽油中的C6烷烃异构体有利于提高汽油的辛烷值, 但在常温常压下高效分离C6烷烃异构体是一个极大的挑战。文章以4-吡啶甲酸为有机配体, 制备了金属有机框架材料Ni(IN)<sub>2</sub>, 并探究该材料的稳定性及其对正己烷(nHEX)、3-甲基戊烷(3MP)和2,2-二甲基丁烷(22DMB)的吸附性能。实验结果表明, Ni(IN)<sub>2</sub>具有良好的热稳定性, 能在650 K的高温下保持结构稳定; 在298 K、10 kPa条件下, Ni(IN)<sub>2</sub>对nHEX的吸附量可达1.92 mmol/g; Ni(IN)<sub>2</sub>对nHEX/3MP和nHEX/22DMB的热力学吸附选择性分别达到10<sup>5</sup>和10<sup>10</sup>, 对nHEX/3MP、nHEX/22DMB、3MP/22DMB的动力学选择性分别为6.8、71.2、10.5。本研究结果表明Ni(IN)<sub>2</sub>材料是一种极具发展潜力的吸附剂, 可用于C6烷烃异构体的分离。

**关键词:** Ni(IN)<sub>2</sub>, C6烷烃异构体, 吸附分离, 金属有机框架材料

**中图分类号:** TQ426.61 **文献标志码:** A

### 1 前言

汽油的主要成分为C5~C12脂肪烃和环烷烃, 其中C6烷烃异构体是汽油的重要组成部分<sup>[1]</sup>。C6烷烃异构体在工业上主要通过烷烃异构化反应大规模生产制得, 产物中不同的C6烷烃异构体各占10%~30%<sup>[2]</sup>。不同C6烷烃异构体的研究法辛烷值( RON)大小不同, 汽油RON越高, 汽油抗震爆性能越好<sup>[3]</sup>。一般来说, 烷烃的支链化程度越高, 其RON越高。2,2-二甲基丁烷(22DMB)的RON较高, 为91.8; 3-甲基戊烷(3MP)的RON为74.5, 而正己烷(nHEX)的RON仅为24.8<sup>[4]</sup>。工业上要求汽油的RON≥

83<sup>[5]</sup>。因此, 有效地分离C6烷烃异构体对提高汽油的RON非常重要。迄今为止, C6烷烃异构体的分离以精馏法为主。然而, 由于C6烷烃异构体的沸点十分接近, 通过精馏法完全分离nHEX、3MP和22DMB所需的能耗极高<sup>[6]</sup>, 因此迫切需要开发高效、节能的技术来取代传统的热驱动精馏技术。基于C6烷烃异构体之间分子大小、形状的差异进行分离的低能耗吸附分离技术是一种极具发展潜力的技术, 有望在未来取代传统的高能耗精馏技术<sup>[7]</sup>。

吸附分离的关键是高效的吸附剂<sup>[8-9]</sup>。目前工业上主要采用5A分子筛和ZSM-5分子筛作为吸附剂对C6烷烃异构体进行吸附分离。5A分子

\* 收稿日期: 2024-04-26

基金项目: 2024年广东省海洋经济发展专项资助(基金号 GDNRC[2024]49); 国家自然科学基金项目(基金号 22108034); 广东省自然科学基金项目(基金号 2023A1515012151); 广东省教育厅科研项目(基金号 2022KTSCX122)。

作者简介: 吕道飞(2001—), 博士研究生, 副教授, 主要从事石化小分子吸附分离研究。

\*\*通信作者: 柳泽伟, E-mail: liuzeweiscut@gmail.com; 彭俊洁, E-mail: cepengjunjie@fosu.edu.cn.

筛的孔径约为 5.1 Å, 由于 nHEX、3MP 和 22DMB 的动力学尺寸分别为 4.3、5.5 和 6.2 Å<sup>[10]</sup>, 因此 5A 分子筛可以通过分子筛分效应将直链 C6 和支链 C6 烷烃进行完全分离。然而, 其相对较低的吸附量限制了其分离效率。此外, 5A 分子筛无法进一步分离单支链和双支链的 C6 烷烃异构体, 限制了其在复杂分离过程中的广泛应用。ZSM-5 分子筛具有 0.55 nm 的一维孔道, 能够分离单支链和双支链的 C6 烷烃异构体, 但其对单支链的 C6 烷烃异构体吸附量不高。鉴于这些挑战, 寻找具有高性能的分离 C6 烷烃异构体的新型吸附剂至关重要。

金属有机框架 (MOFs) 材料是一类具有周期性网络结构的晶体材料<sup>[11-12]</sup>。MOFs 材料由金属离子或金属簇与桥连的有机配体通过自主装相互连接而形成, 具有大比表面积、高孔隙率、孔径设计可调控以及多功能活性位点等优异特性, 在气体吸附分离领域应用广泛, 如烯烃/烷烃分离、CO<sub>2</sub> 捕获、CH<sub>4</sub> 的纯化、海产品脱腥除臭和同分异构体的分离等<sup>[13-16]</sup>。目前已有一些 MOFs 材料被报道用于分离 C6 烷烃异构体。例如, Zr-abtc<sup>[5]</sup> 和 HIAM-202<sup>[17]</sup> 被报道可基于热力学分离机理分离不同的 C6 烷烃异构体, 它们与 nHEX 之间有更强的范德华吸附作用力, 因此对 nHEX 的吸附量比单支链和双支链 C6 烷烃更高; {Fe<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-O)} (6FDCA)<sub>3</sub>·2DMF} (Fe-6FDCA)<sup>[18]</sup> 和 MIL-53(Fe)-(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>[19]</sup> 基于动力学分离机理对 C6 烷烃异构体进行分离, 它们能够优先吸附 nHEX 是因为尺寸较小的 nHEX 在孔道内的扩散速率最快; Al-bttotb<sup>[20]</sup> 和 HIAM-203<sup>[21]</sup> 基于分子筛分分离机理对 C6 烷烃异构体进行分离, 它们能够筛分分离单支链和双支链 C6 烷烃异构体主要是因为材料的孔道尺寸介于单支链和双支链 C6 烷烃异构体之间; Ca(H<sub>2</sub>tcpb)<sup>[22]</sup> 和 MpzNi (M=Co, Ni)<sup>[23]</sup> 基于骨架的温敏特性, 能够完全分离直链、单支链和双支链 C6 烷烃异构体。尽管有部分性能优良的可用于 C6 烷烃异构体分离的 MOFs 材料被报道, 但现有 MOFs 材料或多或少存在有机配体结构复杂、不易合成、对 C6 烷烃异构体吸附容量小和吸附选择性不高等问题。

本文制备了一种基于低成本有机配体的镍基 MOFs 材料 Ni(IN)<sub>2</sub>, 并将其用于 C6 烷烃异构体分离。吸附等温线测试结果表明, Ni(IN)<sub>2</sub> 材

料对 3 种 C6 烷烃异构体吸附量顺序为 nHEX<3MP<22DMB。吸附选择性计算结果表明, Ni(IN)<sub>2</sub> 对 nHEX/3MP 和 nHEX/22DMB 展现出超高的吸附选择性。采用模拟计算揭示了 Ni(IN)<sub>2</sub> 材料吸附分离 3 种 C6 烷烃异构体的机理。

## 2 实验部分

### 2.1 仪器和试剂

实验仪器: 电子天平 (德国赛多利斯, BSA224S-CW)、鼓风干燥箱 (上海向帆仪器有限公司, DZG-6020)、热重分析仪 (美国 TA 仪器公司, TGA550)、X 射线粉末衍射仪 (日本 Rigaku 公司, Rigaku SmartLab)、扫描电子显微镜 (德国蔡司公司, GeminiSEM 300)、比表面积及孔径分析仪 (贝士德仪器科技(北京)有限公司, 3H-2000PM1)、多站重量法气体蒸气吸附仪 (贝士德仪器科技(北京)有限公司, BSD-VVS)。

实验试剂: N,N-二甲基甲酰胺 (DMF, 西陇科学股份有限公司, 分析纯, 纯度≥99.99%)、三乙胺 (TEA, 天津富宁精细化工有限公司, 分析纯, 纯度≥99.99%)、乙腈 (CH<sub>3</sub>CN, 天津富宁精细化工有限公司, 分析纯, 纯度≥99.99%)、乙酸镍四水合物 (上海麦克林生化科技有限公司, 分析纯, 纯度≥99.90%)、4-吡啶甲酸 (IN, 上海麦克林生化科技有限公司, 分析纯, 纯度≥99.00%)。

### 2.2 Ni(IN)<sub>2</sub> 的制备

Ni(IN)<sub>2</sub> 是基于文献报道的方法, 并进行一定修改得到的<sup>[24-25]</sup>。首先, 在 25 mL 的反应釜中加入 0.246 g (2.0 mmol) 4-吡啶甲酸。随后加入 6 mL N,N-二甲基甲酰胺和 4 mL 乙腈, 搅拌 10 min 以确保混合均匀。再称量 0.249 g (1.0 mmol) 乙酸镍四水合物加入反应釜中, 并加入 0.075 mL 三乙胺, 在室温下搅拌 30 min 使上述物质混合均匀。将反应釜密封, 在 423 K 下加热反应 72 h, 再自然降温至室温。通过过滤收集蓝绿色晶体产物, 并将产物在 N,N-二甲基甲酰胺溶液中浸泡 12 h, 重复 3 次。最终, 将产物过滤分离, 在 150 °C 下干燥 12 h。

### 2.3 Ni(IN)<sub>2</sub> 的表征

X 射线粉末衍射 (PXRD) 表征采用单色 Cu-Kα 辐射, 扫描速度为 10°/min, 扫描角度范围为 5°~50°, 操作电压和电流分别为 45 kV 和 200 mA。将 Ni(IN)<sub>2</sub> 的单晶数据文件<sup>[24]</sup>加载到

Materials Studio 2017 软件中, 并应用 Reflex 模块进行处理, 获得 Ni(IN)<sub>2</sub> 的模拟 PXRD 图谱。扫描电子显微镜 (SEM) 表征前对样品进行喷金处理, 以增强其导电性。热重分析 (TGA) 测试温度范围为 300~800 K, 以 10 K/min 的升温速率在 N<sub>2</sub>(25 mL/min) 氛围中加热。在 77 K 下的吸附/脱附等温线之前, 将样品在 423 K 下真空脱气 12 h。基于 77 K 下 N<sub>2</sub> 吸附等温线数据, 计算样品的 BET 比表面积和 Langmuir 比表面积。通过在相对压力为 0.98 时的 N<sub>2</sub> 吸附量来计算样品的总孔体积。应用密度泛函理论 (DFT) 模型来计算材料的孔径分布曲线。

## 2.4 Ni(IN)<sub>2</sub> 对 C6 烷烃异构体的吸附性能测试

### 2.4.1 Ni(IN)<sub>2</sub> 对 C6 烷烃异构体的吸附等温线和动力学曲线

应用 BSD-VVS 多站重量法气体蒸气吸附仪测定 Ni(IN)<sub>2</sub> 对 nHEX、3MP 和 22DMB 的吸附等温线和动力学曲线。每次测试前, 将 40 mg Ni(IN)<sub>2</sub> 样品在 423 K 下真空脱气处理 12 h, 以去除样品中吸附的水汽等杂质。

### 2.4.2 Ni(IN)<sub>2</sub> 对 C6 烷烃异构体的热力学吸附选择性

利用 DSLF 模型<sup>[26]</sup>拟合 Ni(IN)<sub>2</sub> 在 298 K 下对 nHEX、3MP 和 22DMB 的吸附等温线。DSLF 模型的数学表达式为:

$$q = q_{x1} \frac{k_{a1} p^x}{1 + k_{a1} p^x} + q_{x2} \frac{k_{a2} p^y}{1 + k_{a2} p^y} \quad (1)$$

式中:  $q$  表示材料在吸附平衡时的总吸附量, mmol/g;  $q_{x1}$  和  $q_{x2}$  分别表示 2 种不同吸附位点的吸附量, mmol/g;  $k_{a1}$  和  $k_{a2}$  分别表示 2 个不同吸附位点的吸附力系数, kPa<sup>-1</sup>;  $p$  表示气体压力, kPa;  $x$  和  $y$  分别表示材料表面在实际状态与理想状态的偏差值。

此外, 本研究结合使用 DSLF 模型和理想吸附溶液理论 (IAST)<sup>[27]</sup> 计算 Ni(IN)<sub>2</sub> 对摩尔比为 1:1 的 nHEX/22DMB、nHEX/3MP 以及 3MP/22DMB 混合物的吸附选择性。IAST 模型的数学表达式为:

$$S = \frac{x_1/y_1}{x_2/y_2} \quad (2)$$

式中:  $S$  表示吸附选择性,  $x_i$  和  $y_i$  分别表示在某压力下化合物  $i$  ( $i=1,2$ ) 在吸附剂和气体混合物中的体积分数。

### 2.4.3 Ni(IN)<sub>2</sub> 对 C6 烷烃异构体动力学的吸附选择性

采用动力学扩散方程<sup>[28]</sup>探究 Ni(IN)<sub>2</sub> 对 nHEX/22DMB、nHEX/3MP 以及 3MP/22DMB 混合物的动力学选择性。由扩散方程可计算得出吸附动力学扩散时间常数  $D/r^2$ , 动力学扩散方程为:

$$\frac{q_t}{q_\infty} = \sqrt{\frac{36}{\pi}} \sqrt{\frac{Dt}{r^2}} \quad (3)$$

式中:  $q_t$  表示吸附材料在  $t$  时刻对吸附质的吸附量,  $q_\infty$  表示吸附材料达到吸附平衡时的总吸附容量,  $D$  表示吸附扩散系数,  $r$  表示等效球形粒子的半径。通过对低气体吸附范围内的动力学曲线进行拟合, 计算得到  $q_t/q_\infty$  关于  $\sqrt{t}$  直线的斜率, 然后将斜率的平方乘以  $\pi/36$  计算得到扩散时间常数  $D/r^2$ 。根据不同组分的扩散时间常数的比值, 计算动力学选择性。

### 2.4.4 吸附模拟计算

使用 Materials Studio 7.0<sup>[29]</sup> 中的 Forcite 模块对 Ni(IN)<sub>2</sub> 结构进行优化。作为几何优化的广泛使用方法, 能量、力和位移的收敛容差分别设置为  $1.0 \times 10^{-5}$  kcal/mol、 $5.0 \times 10^{-4}$  kcal/(mol·Å) 和  $1.0 \times 10^{-6}$  Å<sup>[30-31]</sup>。为了揭示 Ni(IN)<sub>2</sub> 对 C6 烷烃异构体的吸附分离机制, 使用 Materials Studio 7.0 中的 Sorption 模块对优先吸附位点进行研究。吸附剂之间的相互作用采用通用力场 (UFF) 描述<sup>[32]</sup>。在模拟中, 采用 Metropolis Monte Carlo 方法进行交换、构象异构化、旋转、平移和再生移动; 采用 Ewald 和 Atom based 求和方法描述吸附质和吸附剂之间的静电相互作用和范德华力作用; 进行了  $1 \times 10^6$  步, 用于吸附质在吸附剂内吸附平衡。

### 2.4.5 Ni(IN)<sub>2</sub> 的吸附循环测试

为了探究 Ni(IN)<sub>2</sub> 的循环再生性能, 称量 40 mg Ni(IN)<sub>2</sub> 样品, 使用蒸气吸附仪连续对其进行 4 次吸附-脱附循环, 观察样品对 nHEX 吸附性能的改变。吸附测试的温度为 298 K, 样品的脱附是用吸附 nHEX 后的样品在 423 K 下真空脱气处理 12 h。

## 3 结果与讨论

### 3.1 结构与表征

图 1 展示了 Ni(IN)<sub>2</sub> 的不对称结构单元和晶体的结构, 图中浅蓝色为 Ni 原子, 红色为 O 原子,

灰色为C原子, 蓝色为N原子, 白色为H原子, 孔道的内外表面分别用灰色和蓝色表示。由图1(a)可知, 每个Ni(II)是六配位, 与来自2个4-吡啶甲酸的4个O原子配位, 与来自另外2个4-吡啶甲酸的2个N原子配位。每个Ni(II)连接4个4-吡啶甲酸有机配体, 每个4-吡啶甲酸连接2个Ni(II)。由图1(b)可知, Ni(IN)<sub>2</sub>具有一维的孔道结构, 孔道尺寸为7.769 Å×8.460 Å。由表1可知, Ni(IN)<sub>2</sub>的孔道截面积(7.769 Å×8.460 Å)明显大于 nHEX 分子的最小截面积(4.823 Å×4.209 Å), 略高于 3MP(6.216 Å×5.198 Å)和 22DMB(6.690 Å×5.988 Å)分子的最小截面积。

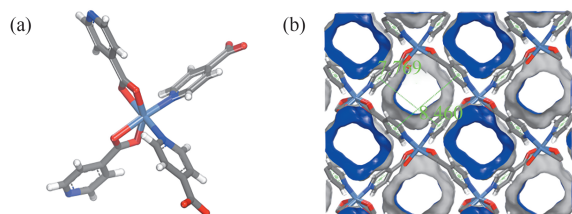


图1 (a) Ni(IN)<sub>2</sub>的不对称结构单元; (b) Ni(IN)<sub>2</sub>的晶体结构。

Figure 1 (a) Asymmetric structural unit of Ni(IN)<sub>2</sub>;  
(b) Crystal structure of Ni(IN)<sub>2</sub>.

表1 C6烷烃异构体的三维尺寸和分子体积。

Table 1 Three dimensional dimensions and molecular volumes of C6 alkane isomers.

C6烷烃异构体	X(Å)	Y(Å)	Z(Å)	体积(Å <sup>3</sup> )
nHEX	10.537	4.823	4.209	213.901
3MP	9.241	6.216	5.198	298.584
22DMB	8.026	6.690	5.988	321.519

注: 尺寸数据通过 Multiwfn 软件<sup>[33]</sup>计算得出。

图2展示了实验合成的Ni(IN)<sub>2</sub>和模拟计算得到的Ni(IN)<sub>2</sub>的PXRD谱图。从图2中可以观察到, 实验合成的Ni(IN)<sub>2</sub>和模拟计算得到的Ni(IN)<sub>2</sub>的PXRD谱图特征峰位置基本一致, 说明本实验成功合成了Ni(IN)<sub>2</sub>材料。与模拟计算得到的Ni(IN)<sub>2</sub>的PXRD谱图相比, 实验合成的Ni(IN)<sub>2</sub>的PXRD谱图有部分特征峰相对强度不一致, 这主要是晶体生成过程中某些晶面过度生长导致的, 相似的现象和解释在其他文献<sup>[15]</sup>中也可以看到。Ni(IN)<sub>2</sub>的表面形貌如图3所示。由图3可知, 本实验合成的Ni(IN)<sub>2</sub>晶体形貌接近正八面体, 但晶体表面存在裂痕, 这些裂痕主要是由于合成的Ni(IN)<sub>2</sub>晶体存在缺陷。

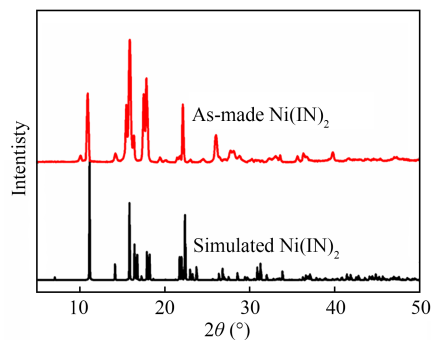


图2 Ni(IN)<sub>2</sub>的PXRD谱图。

Figure 2 PXRD spectrum of Ni(IN)<sub>2</sub>.

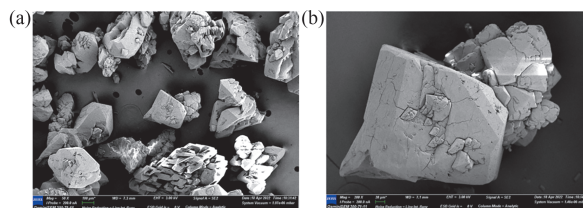


图3 Ni(IN)<sub>2</sub>的SEM图: (a) 50×放大倍数; (b) 200×放大倍数。

Figure 3 SEM image of Ni(IN)<sub>2</sub>: (a) 50× magnification;  
(b) 200× magnification.

Ni(IN)<sub>2</sub>的TGA曲线如图4所示。由图4可知, Ni(IN)<sub>2</sub>的TGA曲线显示出2个阶段的失重: 第一阶段失重发生在约426 K处, 失重率为20% (基于材料的分子式Ni<sub>2</sub>IN<sub>4</sub>(DMF)<sub>2</sub>计算出理论失重率为19.4%<sup>[24]</sup>), 这主要是由材料孔道内残留的DMF被脱除导致的; 第二阶段失重在约625 K处开始, 失重率为61% (理论失重率为65%<sup>[24]</sup>), 该阶段失重是由于在高温下Ni(IN)<sub>2</sub>金属-有机配体之间的配位键发生断裂, 4-吡啶甲酸有机配体失去, Ni(IN)<sub>2</sub>结构坍塌。

由图5(a)可知, 77 K下Ni(IN)<sub>2</sub>的N<sub>2</sub>吸附等温线属于I型等温线, 说明该材料属于微孔材

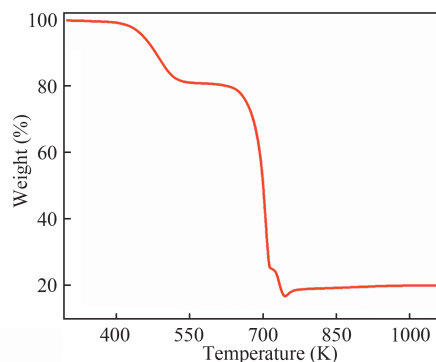


图4 N<sub>2</sub>气氛下Ni(IN)<sub>2</sub>的TGA曲线。

Figure 4 TGA curve of Ni(IN)<sub>2</sub> under N<sub>2</sub> atmosphere.

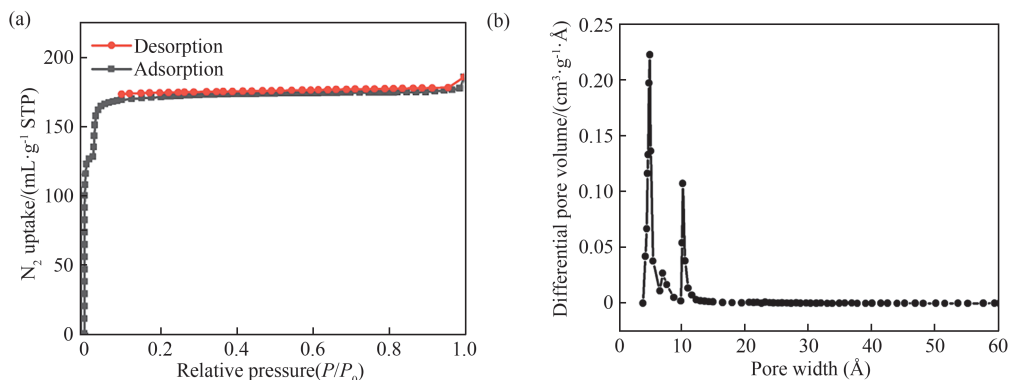


图5 (a) 77 K 下 Ni(IN)<sub>2</sub> 的 N<sub>2</sub> 吸附脱附等温线; (b) Ni(IN)<sub>2</sub> 的孔径分布曲线.

Figure 5 (a) N<sub>2</sub> adsorption-desorption isotherms of Ni(IN)<sub>2</sub> at 77 K; (b) The pore size distribution curve of Ni(IN)<sub>2</sub>.

料。由 N<sub>2</sub> 吸附等温线计算出 Ni(IN)<sub>2</sub> 材料的 BET 比表面积和总孔容分别为 680.4 m<sup>2</sup>/g 和 0.27 cm<sup>3</sup>/g。图 5(b) 展示了 Ni(IN)<sub>2</sub> 的孔径分布曲线, 由图 5(b) 可知, Ni(IN)<sub>2</sub> 的孔道尺寸主要集中在 4.7 Å 和 10.8 Å 处。

### 3.2 吸附等温线和热力学吸附选择性

图 6(a) 是 298 K 下 nHEX、3MP 和 22DMB

在 Ni(IN)<sub>2</sub> 上的吸附等温线。在相同的压力下, Ni(IN)<sub>2</sub> 对 3 种 C6 烷烃异构体的吸附量大小顺序为 nHEX>3MP>22DMB。在 298 K、10 kPa 条件下, Ni(IN)<sub>2</sub> 对 nHEX、3 MP 和 22 DMB 的吸附量分别为 1.92、0.78 和 0.41 mmol/g。与其他吸附剂相比, Ni(IN)<sub>2</sub> 对 nHEX 的吸附量高于大部分其他吸附剂, 见表 2。

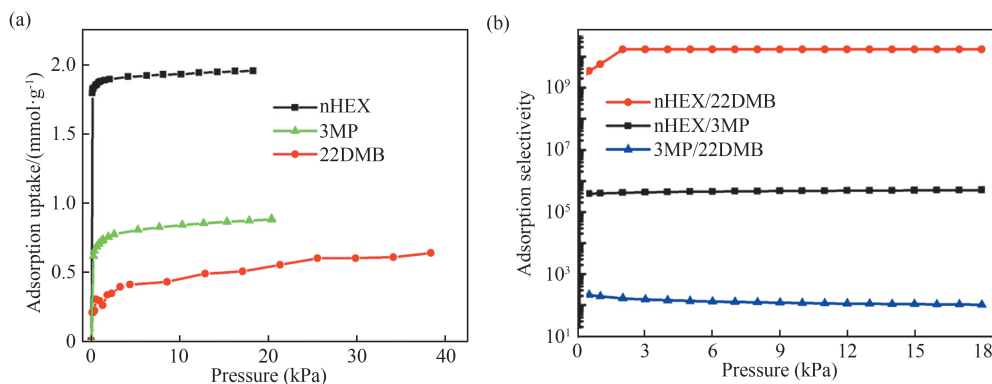


图6 (a) 298 K 下 nHEX、3MP 和 22DMB 在 Ni(IN)<sub>2</sub> 上的吸附等温线; (b) Ni(IN)<sub>2</sub> 对等摩尔 C6 烷烃异构体二元混合物的吸附选择性.

Figure 6 (a) Adsorption isotherms of Ni(IN)<sub>2</sub> for nHEX, 3MP, and 22DMB at 298 K; (b) Adsorption selectivity of Ni(IN)<sub>2</sub> for equimolar binary C6 alkane isomer mixtures.

采用 DSLF 模型拟合 C6 烷烃异构体在材料上的吸附等温线, 拟合结果如表 3 所示。由表 3 可知, 拟合的相关系数  $R^2 > 0.99$ , 表明 DSLF 模型可以较好地拟合这些吸附等温线。基于 DSLF 模型的拟合结果, 结合 IAST 计算, 得出 Ni(IN)<sub>2</sub> 材料对 C6 烷烃异构体二元混合物的吸附选择性, 如图 6(b) 所示。由图 6(b) 可知, Ni(IN)<sub>2</sub> 对 nHEX/22DMB、nHEX/3MP 和 3MP/22DMB 的吸附选择性分别为  $>10^{10}$ 、 $>10^5$  和 120.2, 其对 C6 烷烃异构体二元混合物的吸附选择性高于大部

分已报道的吸附剂 (如表 2 所示)。

### 3.3 吸附动力学曲线和动力学吸附选择性

图 7(a) 是 298 K 下 3 种 C6 烷烃异构体在 Ni(IN)<sub>2</sub> 上的吸附动力学曲线。由图 7(a) 可知, 3 种 C6 烷烃异构体在 Ni(IN)<sub>2</sub> 上吸附平衡的快慢顺序为 nHEX>3MP>22DMB。基于图 7(b)~(d) 的拟合结果, 计算出 Ni(IN)<sub>2</sub> 对 nHEX/3MP、nHEX/22DMB、3MP/22DMB 的动力学选择性分别为 6.8、71.2、10.5 (表 4)。3 种异构体中, nHEX 在 Ni(IN)<sub>2</sub> 上的吸附扩散速率最快, 而 22DMB 的吸

表2 部分吸附剂对C6烷烃异构体的吸附量和吸附选择性.

Table 2 The adsorption capacity and selectivity of adsorbents for C6 alkane isomers.

吸附材料	吸附条件	吸附量 (mmol·g <sup>-1</sup> )			吸附选择性			文献
		nHEX	3MP	22DMB	nHEX/22DMB	nHEX/3MP	3MP/22DMB	
MOR	433 K, 10 kPa	0.38	0.45	0.48	1.2	—	—	[34-35]
MFI	433 K, 10 kPa	0.63	0.59	0.49	3.0	—	—	[34-35]
5A	373 K, 10 kPa	0.93	—	—	—	—	—	[36]
Zeolite BETA	423 K, 10 kPa	0.79	0.74	0.60	4.8	—	2.5	[37]
MOF-1	313 K, 10 kPa	0.30	0.12	0.10	—	—	—	[38]
MIL-53(Fe)-(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	313 K, 10 kPa	0.28	0.24	0.19	—	—	—	[19]
Fe <sub>2</sub> (BDP) <sub>3</sub>	403 K, 10 kPa	1.37	1.26	1.25	—	—	—	[2]
ZIF-8	373 K, 10 kPa	2.33	—	—	—	20	—	[39]
MIL-100(Cr)	343 K, 10 kPa	1.01	0.84	0.55	1.9	—	1.5	[40]
MIL-100(Cr)_MEDA	343 K, 10 kPa	1.03	0.74	0.42	2.5	—	1.8	[40]
MIL-127(Fe)	373 K, 6 kPa	0.66	0.05	0.03	—	—	—	[40]
MIL-125(Ti)-NH <sub>2</sub>	373 K, 6 kPa	0.52	0.39	0.23	2.0	—	1.6	[40]
Fe-6FDCA	303 K, 10 kPa	0.79	0.58	0.43	27.8	8.7	3.8	[18]
Mn-dhbq	303 K, 10 kPa	1.80	1.77	0.68 <sup>a</sup>	—	—	—	[41]
HIAM-318	303 K, 10 kPa	1.48	1.34	0.11	—	—	—	[7]
Al-bttotb	303 K, 10 kPa	1.74	1.05	0.06	—	—	—	[20]
Cu-WO <sub>4</sub> -TPA	303 K, 10 kPa	0.81	0.29	0.10	—	—	—	[42]
Ni(IN) <sub>2</sub>	298 K, 10 kPa	1.92	0.78	0.41	>10 <sup>10</sup>	>10 <sup>5</sup>	120.2	本文

注:a为2,3-二甲基丁烷的吸附量。

表3 DSLF模型的拟合参数.

Table 3 Fitting parameters of DSLF model.

C6烷烃异构体	T(K)	$q_{x1}$	$k_{a1}$	$x$	$q_{x2}$	$k_{a2}$	$y$	$R^2$
nHEX	298	2.1123	0.00023	1.3502	1.9811	17.8868	0.2780	0.9999
3MP	298	0.9023	3.83680	0.3842	0.8512	0.00295	1.0083	0.9998
22DMB	298	0.5612	0.00403	1.3259	0.5012	1.55720	0.5027	0.9912

附扩散速率最慢, 主要是因为22DMB的分子体积最大, 而nHEX的分子体积最小(见表1)。与热力学吸附选择性相比, Ni(IN)<sub>2</sub>对C6烷烃异构体的吸附选择性更低, 这说明Ni(IN)<sub>2</sub>对3种C6烷烃异构体的分离主要是基于热力学分离机理。

### 3.4 吸附分离机理

由图8可知, 3种C6烷烃异构体与Ni(IN)<sub>2</sub>骨架的相互作用以C6烷烃异构体与有机配体之间的C—H... $\pi$ 和C—H...N作用为主, 且倾向于被吸附在骨架中的由相邻4个有机配体围成的菱形孔道中。nHEX、3MP和22DMB与金属位点之间的距离分别为3.322、3.873和3.341 Å, 其中nHEX和3MP中与金属位点作用较强的H原子来自甲基, 而22DMB中与金属位点作用较强

的H原子来自亚甲基, 这是由于甲基上的H原子较亚甲基上的H原子更显电正性, 因此金属位点倾向于诱导电负性更强的亚甲基。22DMB中3个甲基导致了亚甲基与金属位点作用存在空间位阻效应, 所以吸附过程中金属位点倾向于诱导甲基上的H原子。同样的, 其他位点倾向于与甲基上的H原子产生较强的作用。对于C—H... $\pi$ 作用, nHEX、3MP和22DMB与芳香环的最短距离分别为2.570、2.706和2.527 Å, 均由亚甲基上的H提供, 因为亚甲基上的H活性大于甲基上的H, 与芳香环之间的弥散能更高, 使得C—H... $\pi$ 更强, 而同样受制于空间位阻效应, 22DMB的C—H... $\pi$ 作用由甲基上的H提供。对于C—H...IV作用, 三者与杂环N原子的最短距离分别为3.176、2.603和2.609 Å, 均由

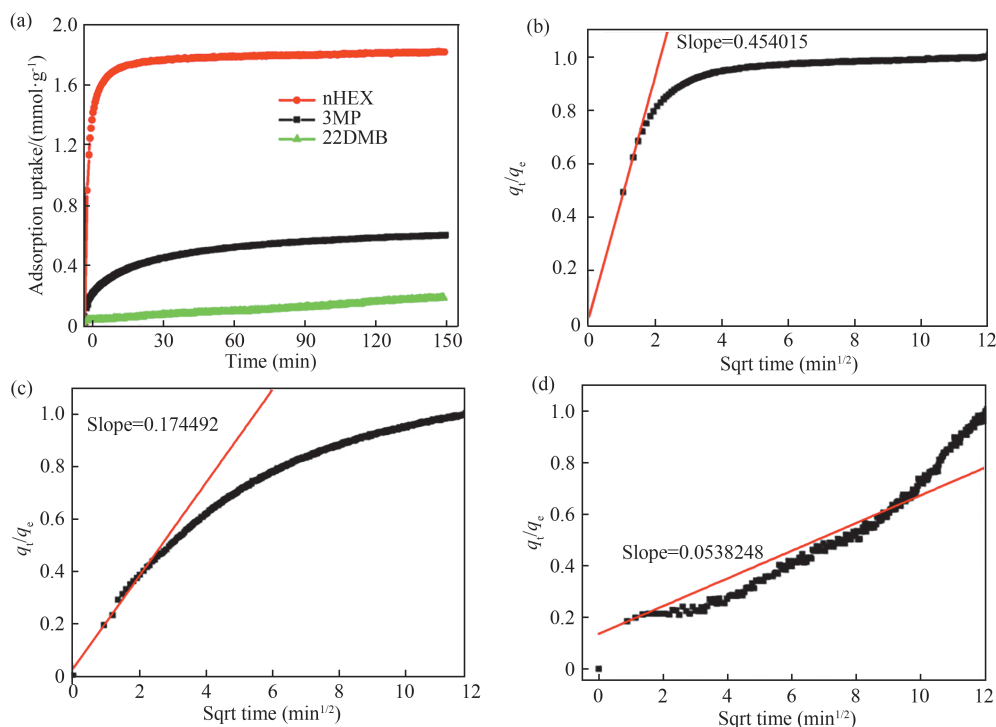


图7 (a) 298 K、10 kPa 下3种C6烷烃异构体在Ni(IN)<sub>2</sub>上的吸附动力学曲线; (b) nHEX、(c) 3MP、(d) 22DMB扩散常数拟合计算数据。

Figure 7 (a) Adsorption kinetics curves of three C6 alkane isomers on Ni(IN)<sub>2</sub> at 298 K and 10 kPa; (b) nHEX, (c) 3MP, (d) 22DMB diffusion constant fitting calculation data.

表4 Ni(IN)<sub>2</sub>对C6烷烃异构体的动力学扩散时间常数和动力学选择性。

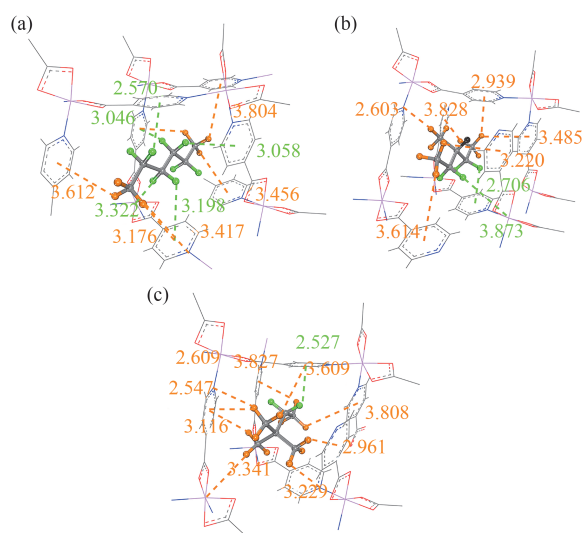
Table 4 Kinetic diffusion time constants and kinetic selectivity of Ni(IN)<sub>2</sub> for C6 alkane isomers.

$D/r^2$			动力学选择性		
nHEX	3MP	22DMB	nHEX/ 3MP	nHEX/ 22DMB	3MP/ 22DMB
0.01799	0.002657	0.0002528	6.8	71.2	10.5

甲基上的H提供, 这是由于甲基上的H原子数较多, 并且甲基的尺寸较大, 相较于亚甲基更易变形, 与杂环N原子之间产生更强的C—H…N作用。另外, 值得注意的是, nHEX和3MP与7个有机配体发生吸附作用, 而22DMB只与6个有机配体发生吸附作用。

### 3.5 循环再生性能

图9展示了经过连续4次吸附-脱附循环后, Ni(IN)<sub>2</sub>对nHEX的吸附等温线。由图9可知, 进行了4次吸附-脱附循环后, Ni(IN)<sub>2</sub>对nHEX的吸附量仍然保持在81.1%, 这表明Ni(IN)<sub>2</sub>具有不错的循环稳定性。吸附量少量降低, 主要是因为Ni(IN)<sub>2</sub>对nHEX具有较强的



C: 灰色;N: 蓝色;O: 红色;Ni: 粉色;甲基上的H: 棕色;亚甲基上的H: 绿色;次甲基上的H: 黑色。

图8 (a) nHEX、(b) 3MP和(c) 22DMB在Ni(IN)<sub>2</sub>骨架中的最佳吸附构型。

Figure 8 The optimal adsorption configurations of (a) nHEX, (b) 3MP, and (c) 22DMB in the Ni(IN)<sub>2</sub> framework.

吸附作用力, 导致脱附过程中部分nHEX难以被完全脱附出来。

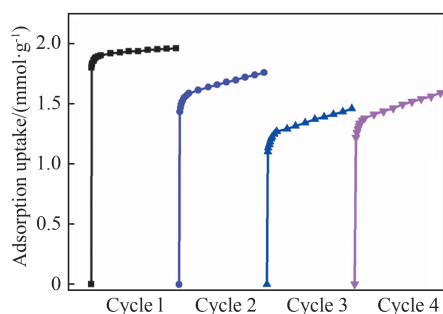


图9 nHEX在Ni(IN)<sub>2</sub>上4次吸附-脱附循环后的吸附等温线。

Figure 9 The adsorption isotherms of nHEX on Ni(IN)<sub>2</sub> after 4 cycles of adsorption and desorption.

## 4 结论

(1) 本文通过溶剂热法制备出了高纯度和大比表面积的MOFs材料Ni(IN)<sub>2</sub>，用于分离C6烷

烷异构体。

(2) 在298 K、10 kPa条件下，nHEX在Ni(IN)<sub>2</sub>上的吸附量为1.92 mmol/g，与其他吸附剂相比，其对nHEX的吸附容量处于较高水平。Ni(IN)<sub>2</sub>对nHEX/22DMB、nHEX/3MP和3MP/22DMB的吸附选择性分别为 $>10^{10}$ 、 $>10^5$ 和120.2，其对C6烷烃异构体二元混合物的吸附选择性高于大部分已报道的吸附剂。

(3) 3种C6烷烃异构体与Ni(IN)<sub>2</sub>骨架的相互作用以吸附质与有机配体之间的C—H $\cdots\pi$ 和C—H $\cdots$ N作用为主。Ni(IN)<sub>2</sub>对nHEX的吸附力强于对3MP的吸附力，主要是因为其对nHEX的静电作用力以及C—H $\cdots\pi$ 作用力更强。22DMB和Ni(IN)<sub>2</sub>骨架间的相互作用最弱，主要是因为nHEX和3MP可与7个有机配体发生吸附作用，而22DMB只能与6个有机配体发生吸附作用。

## 参考文献

- Mascal M, Dutta S. Synthesis of highly-branched alkanes for renewable gasoline [J]. *Fuel Processing Technology*, **2020**, 197: 106192.
- Herm Z R, Wiers B M, Mason J A, et al. Separation of hexane isomers in a metal-organic framework with triangular channels [J]. *Science*, **2013**, 340(6135): 960-964.
- Singh E, Badra J, Mehl M, et al. Chemical kinetic insights into the octane number and octane sensitivity of gasoline surrogate mixtures [J]. *Energy & Fuels*, **2017**, 31(2): 1945-1960.
- Wang H, Li J. Microporous metal-organic frameworks for adsorptive separation of C5-C6 alkane isomers [J]. *Accounts of Chemical Research*, **2019**, 52(7): 1968-1978.
- Wang H, Dong X, Lin J, et al. Topologically guided tuning of Zr-MOF pore structures for highly selective separation of C6 alkane isomers [J]. *Nature Communications*, **2018**, 9(1): 1745.
- Idrees K B, Kirlikovali K O, Setter C, et al. Robust carborane-based metal-organic frameworks for hexane separation [J]. *Journal of the American Chemical Society*, **2023**, 145(43): 23433-23441.
- Zhou X, Ma L L, Yu L, et al. Size-exclusion separation of hexane isomers by a Y-MOF built on {Y(COO)<sub>3</sub>}<sub>n</sub> chains [J]. *ACS Materials Letters*, **2024**, 6(3): 928-932.
- Chen Y W, Lv D F, Wu J L, et al. A new MOF-505@GO composite with high selectivity for CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> separation [J]. *Chemical Engineering Journal*, **2017**, 308: 1065-1072.
- Chen Y W, Qiao Z W, Lv D F, et al. Efficient adsorptive separation of C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> over C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> on flexible and thermoresponsive CPL-1 [J]. *Chemical Engineering Journal*, **2017**, 328: 360-367.
- Yu L, Ullah S, Yao J, et al. Full exclusion of branched hexanes from their linear isomer by a robust aluminum metal-organic framework with tailored pore structure [J]. *ACS Materials Letters*, **2023**, 5(6): 1532-1536.
- Jobic H. Diffusion of linear and branched alkanes in ZSM-5: A quasi-elastic neutron scattering study [J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **2000**, 158(1): 135-142.
- Lv D F, Zhou P J, Xu J H, et al. Recent advances in adsorptive separation of ethane and ethylene by C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>-selective MOFs and other adsorbents [J]. *Chemical Engineering Journal*, **2022**, 431: 133208.
- Zeng H, Xie M, Wang T, et al. Orthogonal-array dynamic molecular sieving of propylene/propane mixtures [J]. *Nature*, **2021**, 595(7868): 542-548.
- Lin J B, Nguyen T T, Vaidhyanathan R, et al. A scalable metal-organic framework as a durable physisorbent for carbon dioxide capture [J]. *Science*, **2021**, 374(6574): 1464-1469.

- 15 Lv D F, Wu Y, Chen J, et al. Improving CH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub> selectivity within isomeric Al-based MOFs for the highly selective capture of coal-mine methane [J]. *AIChE Journal*, **2020**, 66(9): e16287.
- 16 Deng X, Deng M, Li Y L, et al. A zinc-octacarboxylate MOF with an unusual (6, 8)-connected ocu topology for high-capacity adsorptive separation of C8 alkylaromatics [J]. *Chemical Engineering Journal*, **2023**, 474: 145694.
- 17 Li X, Lin Y, Yu L, et al. A robust Ca-based microporous metal-organic framework for thermodynamic separation of hexane isomers [J]. *Inorganic Chemistry*, **2022**, 61(34): 13229-13233.
- 18 Lv D F, Wang H, Chen Y W, et al. Iron-based metal-organic framework with hydrophobic quadrilateral channels for highly selective separation of hexane isomers [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **2018**, 10(6): 6031-6038.
- 19 Mendes P A, Horcajada P, Rives S, et al. A complete separation of hexane isomers by a functionalized flexible metal organic framework [J]. *Advanced Functional Materials*, **2014**, 24(48): 7666-7673.
- 20 Yu L, Dong X, Gong Q, et al. Splitting mono-and dibranched alkane isomers by a robust aluminum-based metal-organic framework material with optimal pore dimensions [J]. *Journal of the American Chemical Society*, **2020**, 142(15): 6925-6929.
- 21 Lin Y, Yu L, Ullah S, et al. Temperature - programmed separation of hexane isomers by a porous calcium chloranilate metal-organic framework [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, **2022**, 134(50): e202214060.
- 22 Wang H, Dong X, Velasco E, et al. One-of-a-kind: A microporous metal-organic framework capable of adsorptive separation of linear, mono-and di-branched alkane isomers via temperature-and adsorbate-dependent molecular sieving [J]. *Energy & Environmental Science*, **2018**, 11(5): 1226-1231.
- 23 Zheng F, Guo L, Chen R, et al. Temperature-swing molecular exclusion separation of hexane isomers in robust MOFs with double-accessible open metal sites [J]. *Chemical Engineering Journal*, **2023**, 460: 141743.
- 24 Nandi S, Collins S, Chakraborty D, et al. Ultralow parasitic energy for postcombustion CO<sub>2</sub> capture realized in a nickel isonicotinate metal-organic framework with excellent moisture stability [J]. *Journal of the American Chemical Society*, **2017**, 139(5): 1734-1737.
- 25 Kang M, Yoon S, Ga S, et al. High-throughput discovery of Ni(IN)<sub>2</sub> for ethane/ethylene separation [J]. *Advanced Science*, **2021**, 8(11): e2004940.
- 26 Shao X, Feng Z, Xue R, et al. Adsorption of CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> in novel activated carbon beads: preparation, measurements and simulation [J]. *AIChE Journal*, **2011**, 57(11): 3042-3051.
- 27 Hand D W, Loper S, Ari M, et al. Prediction of multicomponent adsorption equilibria using ideal adsorbed solution theory [J]. *Environmental Science & Technology*, **1985**, 19(11): 1037-1043.
- 28 Lee C Y, Bae Y S, Jeong N C, et al. Kinetic separation of propene and propane in metal-organic frameworks: Controlling diffusion rates in plate-shaped crystals via tuning of pore apertures and crystallite aspect ratios [J]. *Journal of the American Chemical Society*, **2011**, 133(14): 5228-5231.
- 29 *Materials Studio v7.0* [CP]. Biovia Software Inc., S.D., CA 92121, USA.
- 30 Altintas C, Avci G, Daglar H, et al. An extensive comparative analysis of two MOF databases: High-throughput screening of computation-ready MOFs for CH<sub>4</sub> and H<sub>2</sub> adsorption [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, **2019**, 7(16): 9593-9608.
- 31 Wu X, Peng L, Xiang S, et al. Computational design of tetrazolate-based metal-organic frameworks for CH<sub>4</sub> storage [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **2018**, 20(48): 30150-30158.
- 32 Casewit C, Colwell K, Rappe A. Application of a universal force field to organic molecules [J]. *Journal of the American Chemical Society*, **1992**, 114(25): 10035-10046.
- 33 Lu T, Chen F. Multiwfn: A multifunctional wavefunction analyzer [J]. *Journal of Computational Chemistry*, **2012**, 33(5): 580-592.
- 34 Krishna R, Smit B, Calero S. Entropy effects during sorption of alkanes in zeolites [J]. *Chemical Society Reviews*, **2002**, 31(3): 185-194.
- 35 Kim J, Choi M, Ryoo R. Effect of mesoporosity against the deactivation of MFI zeolite catalyst during the methanol-to-hydrocarbon conversion process [J]. *Journal of Catalysis*, **2010**, 269(1): 219-228.
- 36 Deng H, Yi H H, Tang X L, et al. Adsorption equilibrium for sulfur dioxide, nitric oxide, carbon dioxide, nitrogen on 13X and 5A zeolites [J]. *Chemical Engineering Journal*, **2012**, 188: 77-85.
- 37 Barcia P S, Silva A C J, Rodrigues A E. Multicomponent sorption of hexane isomers in zeolite BETA [J]. *AIChE*

*Journal*, **2007**, 53(8): 1970-1981.

- 38 Barcia P S, Zapata F, Silva J A, et al. Kinetic separation of hexane isomers by fixed-bed adsorption with a microporous metal-organic framework [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, **2007**, 111(22): 6101-6103.
- 39 Mendes P A, Rodrigues A E, Horcajada P, et al. Single and multicomponent adsorption of hexane isomers in the microporous ZIF-8 [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, **2014**, 194: 146-156.
- 40 Mendes P A, Rodrigues A E, Horcajada P, et al. Separation of hexane isomers on rigid porous metal carboxylate-based metal-organic frameworks [J]. *Adsorption Science & Technology*, **2014**, 32(6): 475-488.
- 41 Chen R, Li L, Olson D H, et al. Sequential separation of linear, mono-, and di-branched hexane isomers on a robust coordination polymer with nonbonding flexibility [J]. *Small*, **2023**, 19(22): 2207367.
- 42 Chen R, Zheng F, Li J, et al. Aperture fine-tuning in cage-like metal-organic frameworks via molecular valve strategy for efficient hexane isomer separation [J]. *Small Structures*, **2023**, 5(1): 2300302.

#### Research paper

## Study on the Adsorptive Separation Performance of Nickel-Based Metal-Organic Framework for C6 Alkane Isomers

LV Dao-fei, LI Yong-tao, CHEN Yu-gu, LI Cui-shi, OU Meng-ru, ZHANG Rou, LIN Tian-lin, ZHOU Ping-jun, LI Jiong-feng, SU Jiang-shang, LIU Ze-wei\*, XU Feng, PENG Jun-jie\*, WANG Xun, CHEN Xin  
(School of Environment and Chemical Engineering, Foshan University, Foshan 528000, China)

**Abstract** The separation of C6 alkane isomers from gasoline is beneficial for improving the octane number of gasoline in the petrochemical industry. However, efficient separation of C6 alkane isomers at ambient temperature and pressure poses a significant challenge. In this study, a metal-organic framework, Ni(IN)<sub>2</sub>, was synthesized using 4-pyridinecarboxylic acid as the organic ligand, and its stability and adsorption performance towards n-hexane (nHEX), 3-methylpentane (3MP), and 2,2-dimethylbutane (22DMB) were investigated. Results show that Ni(IN)<sub>2</sub> exhibits good thermal stability and can maintain structural stability at 650 K. At 298 K and 10 kPa, the adsorption capacity of Ni(IN)<sub>2</sub> for nHEX reaches 1.92 mmol/g. The thermodynamic adsorption selectivities of Ni(IN)<sub>2</sub> for nHEX/3MP and nHEX/22DMB exceeds 10<sup>5</sup> and 10<sup>10</sup>, respectively, while the kinetic selectivities for nHEX/3MP, nHEX/22DMB, and 3MP/22DMB is 6.8, 71.2, and 10.5, respectively. This study demonstrates that Ni(IN)<sub>2</sub> is a highly promising adsorbent for the separation of C6 alkane isomers.

**Keywords** Ni(IN)<sub>2</sub>, C6 alkane isomers, Adsorptive separation, Metal-organic frameworks material

\* **Corresponding author:** LIU Ze-wei, E-mail: liuzeweiscut@gmail.com; PENG Jun-jie, E-mail: cepengjunjie@fosu.edu.cn.