

MOFs 材料的轻烃吸附分离研究进展

王依军^{1,2} 刘复凯³ 魏鹏朝¹ 洪林鑫¹ 刘秀萍^{1*}

(1 临沂大学材料科学与工程学院; 2 菲律宾克里斯汀大学国际学院; 3 山东农业工程学院经济管理学院)

摘要: 轻烃的高效吸附分离具有重要的工业和环境意义。MOFs 材料具有大的比表面积、超强的可设计性和结构可调性, 在吸附分离方面存在诱人的应用前景。本文总结了多种 MOFs 材料在轻烃吸附分离方面的研究进展和作用机理, 探讨 MOFs 材料在轻烃吸附分离中的发展方向。

前言:

能源短缺和环境污染已经严重制约当前人类社会的发展^[1]。作为清洁能源和基础化学品的重要组成部分, 烷烃、烯烃、炔烃等轻烃已逐步成为能源和资源的“明星”。同时, 轻烃也是现代化学工业的基石^[2]。例如, 天然气, 主要成分是甲烷, 由于其热值高、来源广、环境友好等被认为是良好的可替代能源, 在我国能源结构组成中占有重要位置^[3]。乙烯是人类制造最大量的有机化学品之一, 是制备聚乙烯及有机化学品(环氧乙烷、乙醇等)材料的基本原料^[4]。乙烷和丙烷是裂解法制乙烯的重要原料, 乙炔被誉为“有机化工之母”, 丙烯是合成聚丙烯的主要原料等。目前, 轻烃主要来源于石脑油的裂解, 主要包括甲烷、乙烷、乙烯、乙炔、丙烷、丙烯以及 C₄ 烃等多种成分^[5]。工业生产过程中为避免副产物产生以及考虑生产安全问题, 对轻烃的纯度要求非常高。例如, 用纯度 99.95% 乙烯合成聚乙烯, 99.9% 乙炔进行切割、焊接。因此, 高品质、高纯度的轻烃是保证其得到有效利用的关键。同时, 高效吸附分离轻烃中的各个组分是石油化学工业可持续发展的关键过程之一^[6]。

轻烃通常具有相似的分子结构, 仅在碳数和不饱和度上存在微小差异, 各组分之间的沸点、酸碱性等物理化学性质非常接近, 分离难度较大^[7]。目前, 主要分离方法有深冷精馏、吸收分离、吸附分离、膜分离等。其中, 深冷精馏占主导地位, 但由于轻烃分子间的相对挥发度极低且需要低温高压, 导致设备投资高、精度低、运行能耗物耗大, 远没有达到最佳的经济性^[8]。因此, 节约能耗、降低成本、实现常温常压下高效吸附与分离轻烃是当前一个新的研究方向。吸附分离作为一种节能高效的分离技术, 既操作简单又环保, 是非常有潜力的替代方法^[9]。吸附分离技术的关键在于高效吸附剂的设计合成及相应分离工艺。随着活性炭、沸石、分子筛等吸附剂材料的出现和发展, 吸附分离技术取得巨大进步, 但这些吸附剂较难进行孔道结构的调节, 使其在吸附分离方面的进一步发展与应用受到限制。

金属-有机框架材料(MOFs)是由无机金属离子(簇)与有机配体通过配位键自组装形成的具有分子内孔隙的周期性网络结构。相比传统的活性炭和分子筛, MOFs 材料可以通过使用不同的金属

中心以及不同结构的有机配体调控 MOFs 的拓扑结构或者孔道, 以及可以通过有机配体的改性为 MOFs 提供新的功能性, 使其能精准识别轻烃分子之间的微小差异, 比传统的吸附剂材料具有更多的可能性, 在轻烃的吸附与分离领域显示出更广阔的应用前景^[10-13]。

MOFs 材料在轻烃吸附分离中的应用

近些年来, MOFs 在轻烃的吸附分离方面逐渐发展, 但是对于物理化学性质相近的 C₂ 烃、C₃ 烃以及 C₄ 烃之间的吸附分离性能还有待提升, 良好的分离性能往往建立在牺牲吸附性能的基础上, 很难同时兼备。对于轻烃的吸附分离研究, 美国^[14,15]和欧洲^[16,17]的科学家在此领域的研究处于领先地位。在众多改性工作中, 添加功能基团、生成不饱和金属位点以及孔径的调控等, 可以有效提升轻烃的吸附与分离性能。

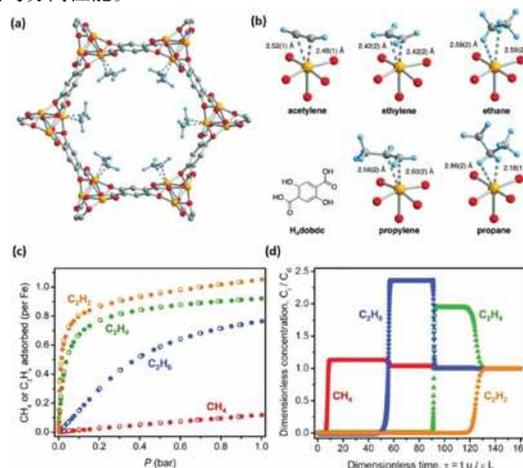


图 1 (a,b) Fe₂(dobdc) · 2C₂D₄ 的部分结构与轻烃的相互作用图; (c) 318K 条件下, 轻烃的吸附量; (d) 318K 条件下, CH₄、C₂H₂、C₂H₄、C₂H₆ 的刺穿曲线^[22]。

Chen 和 Long 等人^[18-20]最先将 MOFs 材料应用于轻烃的吸附分离性能研究, 合成了一系列具有不同功能基团、不同孔径尺寸的 MOFs 材料。六组混合组分的混合烃 (CH₄/C₂H₂/C₂H₄/C₂H₆/C₃H₄/C₃H₈) 穿透实验表明, 同时具有功能基团和不饱和金属位点的 FeMOF-74 和 MgMOF-74 能够有效实现单组气体烯烃和烷烃的分离。Snurr 等人^[21]系统地研究了一系列 MMOF-74 (M= Co, Mn, Mg) 的 C₂H₂/C₂H₆ 分离性能, 由于 CoMOF-74 的不饱和 Co 位点与 C₂H₆ 的络合作用

用,其 C_2H_2/C_2H_4 的选择性达到 46。但是 MMOF-74 系列主要依靠不饱和金属位点与轻烃的强相互作用进行分离,这类材料在潮湿环境中容易失活,稳定性差,制约其实际应用。为提高稳定性及实际应用价值,2018 年 Libo Li 和 Banglin Chen 等人^[23]在含有不饱和和 Fe 位点的 $Fe_2(dobdc)$ 中引入过氧基团构筑稳定 $Fe_2(O_2)(dobdc)$,表现出了当前最高的 C_2H_2/C_2H_4 (4.4) 的选择性,中子衍射和计算模拟表明由于 Fe-过氧位点对乙烷具有强相互作用,使其分离出高纯度 ($\geq 99.99\%$) 乙烯时具有理想的效果。Xili Cui^[23]等人报道了一系列包含 SiF_6^{2-} 构筑的超微孔 MOFs 材料,在常温下表现出了当前最高的 C_2H_2/C_2H_4 吸附比 (39.7~44.8)。DFT 计算和中子粉末衍射的结果显示, C_2H_2 分子主要通过 $H \blacksquare C \equiv C \blacksquare H \cdots F$ 氢键与骨架产生强相互作用。孙道峰课题组^[24]构筑氨基修饰的微孔 MOF 材料 UPC-100-M ($M=In, Al, Zr$),在常温条件下表现出了优异的 C_2, C_3 烃的分离性能且稳定性强,具有良好应用前景,但其轻烃吸附量较低。

目前良好的分离性能往往建立在低吸附容量的基础上。例如: Cu-BTC 具有较高的乙烯/乙烷、丙烯/丙烷吸附容量,但分离选择性只有 2 左右^[25]。在 MOFs 的孔道表面引入功能基团是提高分离性能的有效方法, Schröder 等人报道了 NOTT-300 在乙炔/乙烯/乙烷分离中的应用^[26],研究表明 NOTT-300 对 C_2H_2/C_2H_4 的 IAST 选择性达到当前最高 (48.7);与一些含不饱和金属位点的 MOFs 材料相比,含有功能基团和不饱和 Al 位点的 NOTT-300 在潮湿环境中更具应用价值。另一方面, MOFs 材料的孔径尺寸/孔结构是优化烯烃/烷烃分离性能的关键因素。Chen 课题组^[27]通过金属中心和氮位点多元优化孔笼的窗口尺寸和表面化学环境,构筑系列微孔 MOFs 材料 NPU-1/2/3,可在常温条件下从三元混合气体(乙炔/乙烯/乙烷)中“一步法”分离出高纯度的乙烯气体 ($>99.9\%$),但其乙烯吸附容量较低。Guo 课题组在研究中发现^[28],以强极性 $-COO^-$ 修饰的笼状孔道 MOFs 材料,通过不饱和 Cu 位点和羧基等与低碳烃分子产生 π 络合、氢键等协同作用,表现出优异的低碳烃吸附容量,但对 C_2H_2/C_2H_4 和 C_3H_2/C_3H_4 的分离选择性较低。

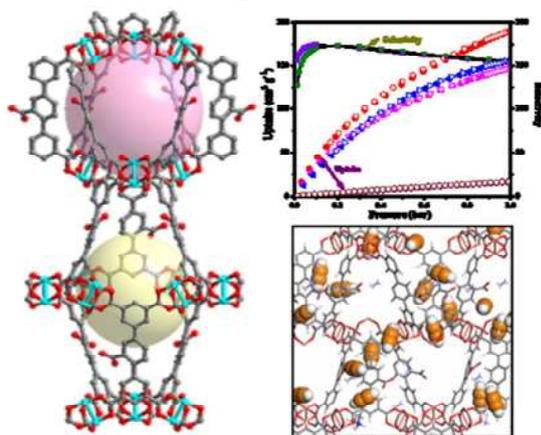


图 2 Cu-MOFs 的笼状结构以及轻烃吸附分离研究^[29]。

结语与展望

本文综述介绍了 MOFs 材料在轻烃吸附分离中的研究进展,分析了 MOFs 材料的孔道表面环境、孔径尺寸和孔结构与轻烃吸附量和选择性之间的关系,为开发高性能的 MOFs 吸附分离材料提供一定的研究思路。MOFs 材料在轻烃吸附分离方面具有巨大的潜力,但 MOFs 材料在应用进程中还面临很多挑战:

(1) MOFs 材料在轻烃吸附分离方面的机理研究还不够深入、系统;

(2) 当前很多 MOFs 材料良好的分离性能往往建立在低吸附性能的基础上,很难同时兼备,在吸附分离方面还存在很大提升空间;

(3) 与沸石分子筛等常规多孔吸附剂相比, MOFs 材料的合成成本较高,稳定性差,而且大多数金属中心具有一定的毒性。因此,在工业进程中要开发低廉、环保且可大量生产的 MOFs 材料。

参考文献:

- [1] Ye, Y.; Du, J. F.; Sun, L. B. et al. Two zinc metal-organic framework isomers based on pyrazine tetracarboxylic acid and dipyrindylbenzene for adsorption and separation of CO_2 and light hydrocarbons. Dalton Trans., 2020, 49, 1135-1142.
- [2] Sun, F. Z.; Yang, S. Q.; Krishna, R. J. et al. Microporous metal-organic framework with a completely reversed adsorption relationship for C_2 hydrocarbons at room temperature. ACS Appl. Mater. Interfaces, 2020, 12, 6105-6111.
- [3] Qiao, Z.; Xu, Q.; Jiang, J. Computational screening of hydrophobic metal-organic frameworks for the separation of H_2S and CO_2 from natural gas. J. Mater. Chem. A, 2018, 6, 18898-18905.
- [4] Ye, Y. X.; Lin, R. B.; Chen, B. L., et al. A microporous metal-organic framework with naphthalene diimide groups for high methane storage. Dalton Trans., 2020, 49, 3658-3661.
- [5] Franz, D. M.; Dyott, Z. E.; Forrest, K. A. Simulations of hydrogen, carbon dioxide, and small hydrocarbon sorption in a nitrogen-rich rht-metal-organic framework. Phys. Chem. Chem. Phys., 2018, 20, 1761-1777.
- [6] Zhang, Y. B.; Yang, L. F.; Wang, L. Y. et al. Pillar iodination in functional boron cage hybrid supramolecular frameworks for high performance separation of light hydrocarbons. J. Mater. Chem. A, 2019, 7, 27560-27566.
- [7] 崔希利, 邢华斌. 金属有机框架材料分离低碳烃的研究进展(D). 杭州: 浙江大学, 2017.
- [8] Li, J.; Jiang, L. Y.; Sun, L. B. et al. Metal-organic

framework containing planar metal-binding sites: efficiently and cost-effectively enhancing the kinetic separation of C_2H_2/C_2H_4 . *J. Am. Chem. Soc.*, 2019, 141, 3807–3811.

[9] Wen, H. M.; Liao, C.; Li, L.; et al. A metal-organic framework with suitable pore size and dual functionalities for highly efficient post-combustion CO_2 capture. *J. Mater. Chem. A*, 2019, 7, 3128–3134.

[10] Cui, W. G.; Hu, T. L.; Bu, X. H. Metal-organic framework materials for the separation and purification of light hydrocarbons. *Adv. Mater.*, 2019, 1806445–1806468.

[11] R. B. Lin, S. Xiang, H. Xing, et al. Exploration of porous metal-organic frameworks for gas separation and purification. *Coordin. Chem. Rev.*, 2019, 378, 87–103.

[12] A. Schneemann, E. D. Bloch, S. Henke, et al. Influence of solvent-like side chains on the adsorption of light hydrocarbons in metal-organic frameworks. *Chem. Eur. J.*, 2015, 21, 18764–18769.

[13] Y. Yan, M. Juríček, F. Coudert, et al. Non-interpenetrated metal-organic frameworks based on copper(II) paddlewheel and oligoparaxylylene-isophthalate linkers: synthesis, structure, and gas adsorption. *J. Am. Chem. Soc.*, 2016, 138, 3371–3381.

[14] Charles, C. D.; Bloch, E. D. High-pressure methane storage and selective gas adsorption in a cyclohexane functionalised porous organic cage. *Supramolecular. Chem.*, 2019, 31, 508–513.

[15] Lin, R. B.; Xiang, S.; Xing, H.; et al. Exploration of porous metal-organic frameworks for gas separation and purification. *Coordin. Chem. Rev.*, 2019, 378, 87–103.

[16] Schneemann, A.; Bloch, E. D.; Henke, S. et al. Influence of solvent-like side chains on the adsorption of light hydrocarbons in metal-organic frameworks. *Chem. Eur. J.*, 2015, 21, 18764–18769.

[17] Yan, Y.; Juríček, M.; Coudert, F. et al. Non-interpenetrated metal-organic frameworks based on copper(II) paddlewheel and oligoparaxylylene-isophthalate linkers: synthesis, structure, and gas adsorption. *J. Am. Chem. Soc.*, 2016, 138, 3371–3381.

[18] He, Y.; Zhang Z.; Xiang S. High separation capacity and selectivity of C_2 hydrocarbons over methane within a microporous metal-organic framework at room temperature. *Chemistry*, 2012, 18,

1901–1904.

[19] He, Y.; Krishna, R.; Chen, B. Metal-organic frameworks with potential for energy-efficient adsorptive separation of light hydrocarbons. *Energ. Environ. Sci.*, 2012, 5, 9107–9120.

[20] Chen, F.; Bai, D.; Wang, Y. A family of ssa-type copper-based MOFs constructed from unsymmetrical diisophthalates: synthesis, characterization and selective gas adsorption. *Mater. Chem. Front.*, 2017, 1, 2283–2291.

[21] Bae, Y. S.; Lee, C. Y.; Kim, K. C. High propene/propane selectivity in isostructural metal organic frameworks with high densities of open metal sites. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2012, 51, 1857–1860.

[22] Li, L. B.; Lin, R. B.; Krishna, R., et al. Ethane/ethylene separation in a metal-organic framework with iron-peroxo sites. *Science*, 2018, 362, 443–446.

[23] 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. *Science*, 2016, 353, 141–144.

[24] Fan, W.; Wang, X.; Xu, B.; et al. Amino-functionalized MOFs with high physicochemical stability for efficient gas storage/separation, dye adsorption and catalytic performance. *J. Mater. Chem. A*, 2018, 6, 24486–24495.

[25] V. Martins, A. M. Rebeiro, A. Ferreim, et al. Ethane/ethylene separation on a copper benzene-1,3,5-tricarboxylate MOF. *Sep. Purif. Technol.*, 2015, 149, 445–456.

[26] S. Yang, A. J. Ramirez-cuesta, R. Newby, et al. Supramolecular binding and separation of hydrocarbons within a functionalized porous metal-organic framework. *Nature Chem.*, 2014, 7, 121–129.

[27] B. Zhu, J. Cao, S. Mukherjee, et al. Pore engineering for one-step ethylene purification from a three-component hydrocarbon mixture. *J. Am. Chem. Soc.*, 2021, 143, 1485–1492.

[28] X. P. Liu, W. D. Fan, M. H. Zhang, et al. Enhancing light hydrocarbons storage and separation through introducing Lewis basic nitrogen sites within a carboxylate-decorated copper-organic framework. *Mater. Chem. Front.*, 2018, 2, 1146–1154.

基金项目：山东省自然科学基金项目（ZR2020QB032）

通讯联系人：刘秀萍，博士，讲师。