

Research
Green Chemical Engineering—Article

具有客体适应型孔道的阴离子柱撑超微孔材料实现顺-/反-烯烃高效分离

张照强^a, 崔希利^a, 姜小明^b, 丁琦^a, 崔稷宇^a, 张袁斌^a, Youssef Belmabkhout^c, Karim Adil^c, Mohamed Eddaoudi^c, 邢华斌^{a,*}

^a Key Laboratory of Biomass Chemical Engineering of Ministry of Education, College of Chemical and Biological Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China

^b State Key Laboratory of Structural Chemistry, Fujian Institute of Research on the Structure of Matter, Chinese Academy of Sciences, Fuzhou 350002, China

^c Advanced Membranes and Porous Materials Center, King Abdullah University of Science and Technology, Thuwal 23955, Saudi Arabia

ARTICLE INFO

Article history:

Received 30 April 2021

Revised 13 September 2021

Accepted 21 October 2021

Available online 8 December 2021

关键词

吸附分离

顺-/反-丁烯

超微孔金属-有机框架材料

孔工程

客体适应性行为

摘要

顺-/反-烯烃异构体在石油化工行业具有重要应用价值,然而其极为相似的物理化学性质为节能高效的分离纯化技术的开发带来了巨大的挑战。本文设计的阴离子柱撑超微孔金属-有机框架材料,即ZU-36-Ni和ZU-36-Fe,首次实现了基于分子筛分效应的顺-/反-2-丁烯高效分离。ZU-36-Ni具有智能的客体适应型孔道结构,其对反-2-丁烯呈现出高吸附容量($2.45 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$)并对顺-2-丁烯高效排阻,可从混合气中分离获得99.99%的高纯度顺-2-丁烯气体。密度泛函理论计算表明:当反-2-丁烯进入孔道时,ZU-36-Ni的有机配体在主-客体相互作用下可定向旋转,从而导致孔穴扩张并使孔道更加适应反-2-丁烯形状及尺寸,加之ZU-36-Ni具有可匹配反-2-丁烯三维尺寸的最优孔穴维度,使得反-2-丁烯可以被高效吸附。ZU-36-Ni的适应性行为可最大限度地强化ZU-36-Ni和反-2-丁烯的主-客体作用,不仅有利于提升反-2-丁烯的优先吸附及动力学扩散行为,同时可实现对顺-2-丁烯的高效分子筛分。本工作为拓展孔穴工程在先进智能或适应型多孔材料在客体分子辨识领域的应用提供了新思路。

© 2021 THE AUTHORS. Published by Elsevier LTD on behalf of Chinese Academy of Engineering and Higher Education Press Limited Company. This is an open access article under the CC BY-NC-ND license (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

1. 引言

顺/反同分异构体仅在原子空间排列上存在差异,然而,这种微小的差异却赋予了它们在有机合成和药理应用中显著的活性差异。顺-/反-烯烃在化学研究及加工中均有着重要应用价值。例如,顺-/反-2-丁烯作为最简单的顺/反烯烃异构体,是生产各种聚合物和有机化学品的基本原料,其中,顺-2-丁烯是生产马来酸、丁二烯和聚合物的关键原料。然而,反-2-丁烯往往不可避免地作为杂质与

顺-2-丁烯共存,若两种物质不经分离纯化而直接用作原料将严重影响下游产品质量[1–4]。高纯度反-2-丁烯(>95%)同样具有重要应用前景,如反-2-丁烯和乙烯通过复分解反应可生产丙烯[5–6]。因此,对顺-/反-2-丁烯进行分离纯化是非常必要的,但顺/反烯烃同分异构体间相似的物化性质(图1和附录A中的表S1)给分离其混合物带来巨大挑战[7–10]。此外,2-丁烯具有较高反应活性,其在高温下倾向于发生共聚或二聚聚合反应,这种特性使得通过传统能量密集型萃取精馏工艺获得高纯度单一2-丁烯气

* Corresponding author.

E-mail address: xinghb@zju.edu.cn (H. Xing).

体极具挑战性[9,11–12]。以多孔材料作为分离介质，基于尺寸选择的物理吸附分离是一种极具前景的节能高效的纯化工艺，其已被证明是有效分离低碳烃混合气及有望取代高能耗分离工艺的候选方法之一[13–16]。然而，据我们所知，目前将多孔材料应用于顺/反烯烃异构体混合物高效分离的研究仍较少。

金属-有机框架材料 (MOF) 或多孔配位聚合物 (PCP) 是一种具有孔化学性质可调控、结构可定制等优势的多孔晶体材料。此类材料已被成功用于不同复杂程度混合物的分离[16]，如石蜡烃和烯烃[13,17–22]、烯烃和炔烃[23–31]、正构和异构体混合物[12,32–34]以及其他结构相似物质。然而，当混合物中探针分子（如顺/反异构体）的尺寸和形状差异非常微小时，使用MOF实现此类高分离难度体系混合物的有效分离仍然是非常具有挑战性的[16]。目前，应用于顺/反异构体混合物分离的MOF存在着分离选择性较低、动力学扩散性能不尽如人意等问题，使得基于MOF的物理吸附分离工艺相比于传统精馏工艺仍然不适合用于工业生产[9]。例如，ZIF-7具有狭窄的孔窗口和结构柔性，在受到顺-/反-2-丁烯的刺激后，可表现出开门 (gate-opening) 效应实现二者的吸附，但由于两种异构体的开门压力相同（均为2 kPa），ZIF-7对顺-/反-2-丁烯混合气的分离效果较差[35]。具有刚性框架结构的分子筛材料可通过尺寸筛分效应分离顺-/反-2-丁烯混合物[图1 (a)]，但它们有限的孔容使得此类材料对反-2-丁烯的吸附容量较低，如ITQ-32 [36]和DD3R [37]对反-2-丁烯的吸附量仅为 $1.05 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $0.83 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ 。同样的，

基于没食子酸有机配体的MOF具有刚性框架结构，也对反-2-丁烯表现出较低的吸附容量[8]。具有刚性结构的分子筛材料往往对反-2-丁烯表现出朗缪尔型吸附等温线[图1 (b)]，因此它们在变压吸附分离过程中通常表现出较低的吸附容量及工作容量，而此瓶颈也制约了它们在实际分离纯化过程中的应用。具有较大孔径尺寸（大于 5.0 \AA 或大于顺/反烯烃分子尺寸）的多孔材料通常具有较高吸附容量但往往分离选择性较低，如Y-fum-fcu-MOF [10]和ZJNU-30。因此，开发具有最佳孔径尺寸、孔化学性质和热力学性质的多孔材料，在不牺牲气体吸附容量的同时实现顺/反烯烃异构体的辨识和分子筛分仍是一项重大的挑战。

阴离子柱撑超微孔MOF（下文称阴离子柱撑超微孔材料）具有电负性无机阴离子修饰及周期性收缩的孔道结构[38–41]，其对数种重要工业气体如乙烯/乙烷[28]和丙烯/丙烷[21]已表现出优异的分选性能。多种无机阴离子如 SiF_6^{2-} 、 GeF_6^{2-} 、 TiF_6^{2-} 等已被成功引入此类材料的制备，而无机阴离子和金属离子的可变组合使得此类材料的孔径可在 $0.1\text{--}0.5 \text{ \AA}$ 亚埃级尺度内进行超精准调控[41–46]。本文对此类阴离子柱撑超微孔材料进行进一步探索，我们发现 ZU-36-Ni [GeFSiX-3-Ni , $\text{Ni}(\text{GeF}_6)(\text{pyz})_2$, $\text{GeFSiX} = \text{GeF}_6^{2-}$, $3 =$ 吡嗪 = pyz]可在有效捕获高容量反-2-丁烯的同时高效排除顺-2-丁烯[图1 (c)]。值得注意的是，ZU-36-Ni对反-2-丁烯呈现出阶梯型的吸附等温线，表明其对反-2-丁烯具有强化吸附性能及良好的脱附再生能力。此外，在ZU-36-Ni对反-2-丁烯进行吸附的过程中，有机配

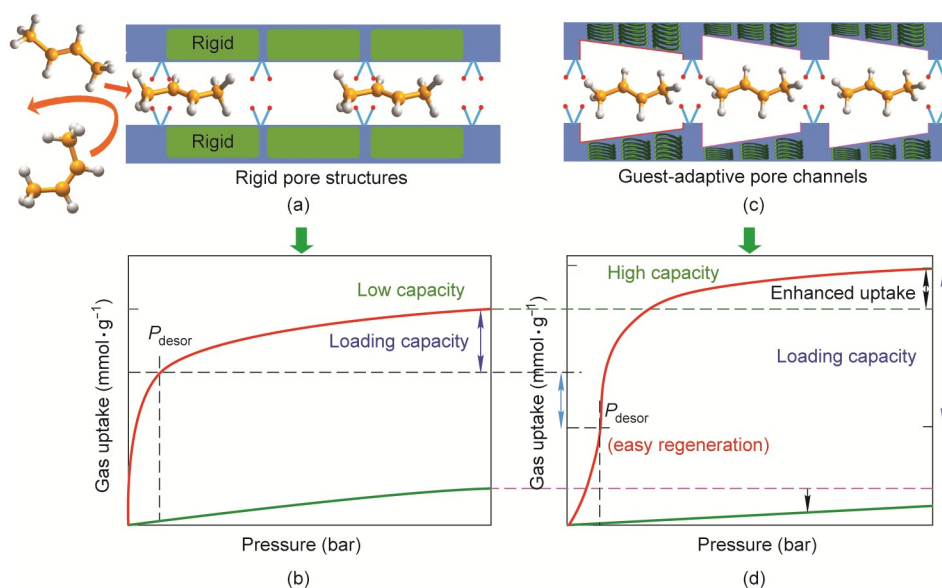


图1. 刚性结构材料的超微孔孔结构 (a) 及其典型朗缪尔型吸附等温线 (b); 新型多孔材料的客体自适应型孔道 (c) 及其具有高工作容量的阶梯型吸附等温线 (d)。1 bar = 10^5 Pa。

体在吸附质刺激下定向旋转，促使 ZU-36-Ni 表现出适应客体分子形状的自适应型孔道，使得 ZU-36-Ni 对反-2-丁烯的吸附能力增强并且最大化主-客体相互作用，最终 ZU-36-Ni 对反-2-丁烯的吸附容量高达 $2.45 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ 。另一方面，阴离子在孔道中的周期性排布使得 ZU-36-Ni 的孔穴具有收缩性的孔窗口，此特性增强了其对顺-2-丁烯的排阻效应，进而提高了顺-/反-2-丁烯的分离选择性 [图 1 (d)]。

2. 材料和方法

2.1. 原料及气体

本文所涉及的所有原料和气体均购买自商业公司并直接使用。

2.2. 材料合成

将 $1.0 \text{ mmol} (\text{NH}_4)_2\text{GeF}_6$ 、 $1 \text{ mmol Ni}(\text{BF}_4)_2$ 和 1.0 g 吡嗪置于 20 mL 菌种瓶中，加入 $2 \text{ mL H}_2\text{O}$ 和 2 mL 甲醇后，室温搅拌两天得到蓝色料浆前驱体。抽滤收集所得料浆并用 10 mL 甲醇淋洗，然后将滤饼产品在 $140 \text{ }^\circ\text{C}$ 下真空活化 24 h ，最终得到 ZU-36-Ni (GeFSIX-3-Ni)。ZU-36-Fe 采用同样的合成步骤制备得到，其中 $\text{Ni}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 替换为 $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2$ 。

2.3. 结果表征

采用 Bruker D8 Advance 衍射仪进行粉末 X 射线衍射 (PXRD) 图谱收集。采用 JANA 程序进行 PXRD 数据处理和结构测定，用 FullProf 程序进行 Rietveld 精修，之后采用多项式函数进行背景精修。在氮气氛围下利用热重分析 (TGA) 方法测定热稳定性能。

2.4. 气体吸附性能测试

不同温度下 C_4 气体吸附等温线及 CO_2 吸附等温线利用全自动 ASAP 2050 吸附仪 (Micromeritics Instruments, USA) 收集得到，温度由循环水浴控制。

2.5. C_4 异构体固定床穿透实验

利用自主搭建的固定床穿透装置测试不同材料对顺-/反-2-丁烯混合气的分离性能 [30]。将活化好的材料装入不锈钢固定填充床 (内径 4.6 mm ，长 50 mm)，固定床所装填样品的质量分别为：ZU-36-Ni, 0.62 g ; SIFSIX-3-Ni, 0.64 g ; ZU-36-Fe, 0.67 g 。装填好的固定床在 $100 \text{ }^\circ\text{C}$ 下用 $10 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 的 He 吹扫活化 12 h 。活化之后，使顺-/反-2-丁烯 (50/50) 混合气以 $0.5 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 的流速通过固定床，待强吸附组分

反-2-丁烯吸附平衡后 (出口气组成及各组分的含量不变)，实验结束；在 $100 \text{ }^\circ\text{C}$ 下利用 $5 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 的 He 吹扫固定床中吸附材料 12 h 再生。在材料对 C_4 烃混合气 (丁二烯/反-2-丁烯/正丁烯/顺-2-丁烯/异丁烯/正丁烷/异丁烷, 46/6.5/13/5.5/24/5/1) 的实际动态分离性能测试中，气体的流速为 $0.75 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 。通过 Micro GC-490 气相色谱仪检测固定床穿透实验出口气组成。为研究湿度对分离性能的影响，顺-/反-2-丁烯混合气 (50/50) 在 298 K 下以 $1 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 流速通过鼓泡瓶，再通入固定床，出口气通入具有 FID 和 TCD 双检测器的 GC-2010 气相色谱仪 (Shimadzu, Japan) 监测。

3. 结果与讨论

3.1. 孔结构精准调控

阴离子柱撑超微孔 MOF，即 ZU-36-Ni 和 ZU-36-Fe [$\text{Fe}(\text{GeF}_6)(\text{pyz})_2$]，以六氟锗酸铵 [$(\text{NH}_4)_2\text{GeF}_6$]、吡嗪和 $\text{Ni}(\text{BF}_4)_2$ 或 $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2$ 为原料，在甲醇/水混合液中搅拌 48 h ，再经抽滤、 $140 \text{ }^\circ\text{C}$ 真空加热 12 h 后制备得到 [图 2 (a)、(b)]。精修结果表明 ZU-36-Ni 的晶胞参数为 $a = b = 6.984 \text{ }^\circ\text{A}$ ， $c = 7.587 \text{ }^\circ\text{A}$ (也称为 ZU-36-Ni 的孔穴维度，表 S2)。值得注意的是，ZU-36-Ni 的孔维度和反-2-丁烯尺寸 ($4.16 \text{ }^\circ\text{A} \times 5.35 \text{ }^\circ\text{A} \times 7.40 \text{ }^\circ\text{A}$) 相匹配，这极有利于反-2-丁烯在 ZU-36-Ni 孔道中被优先吸附并且最大化主-客体相互作用。相比于 ZU-36-Ni，由于 Fe^{2+} 与 N 原子较弱的配位亲和力和，ZU-36-Fe 的孔穴较长，其 $c = 7.73 \text{ }^\circ\text{A}$ 。在有限的孔隙空间中，这种微小的孔穴维度差异很可能导致不同材料对同一客体分子表现出不同的吸附行为以及主-客体相互作用模式 [27]。此类材料的孔径由周期性排列的无机阴离子中伸入孔道的 F 原子控制 [图 2 (b)]。与 SIFSIX-3-Ni (Si-F 距离为 $1.67 \text{ }^\circ\text{A}$) 相比，具有较长 Ge-F 距离 ($1.83 \text{ }^\circ\text{A}$) 的 GeF_6^{2-} 阴离子的引入使得 ZU-36-Ni 的一维 (1D) 直通孔径更加狭窄。1D 孔道中的高密度电负性 F 原子可以通过强氢键作用与客体分子中的 H 原子相结合，进而使得此类材料可识别不同客体分子的形状及尺寸 [42-45]。对 ZU-36-Ni 和 ZU-36-Fe 的结构进行分析，其准最大孔径 [图 2 (c) 和图 S1] 分别为 $4.75 \text{ }^\circ\text{A}$ 和 $4.85 \text{ }^\circ\text{A}$ ，这种超微孔孔径尺寸可有效排阻顺-2-丁烯 (动力学直径为 $4.94 \text{ }^\circ\text{A}$)，但允许反-2-丁烯 (动力学直径为 $4.31 \text{ }^\circ\text{A}$) 进入 [图 2 (d)]。由此可知，ZU-36-Ni 和 ZU-36-Fe 有望应用于反-/顺-2-丁烯的吸附分离。

将合成的 ZU-36-Ni 和 ZU-36-Fe 材料的 PXRD 谱图与根据晶体结构模拟所得的 XRD 谱图进行比对，可以确定

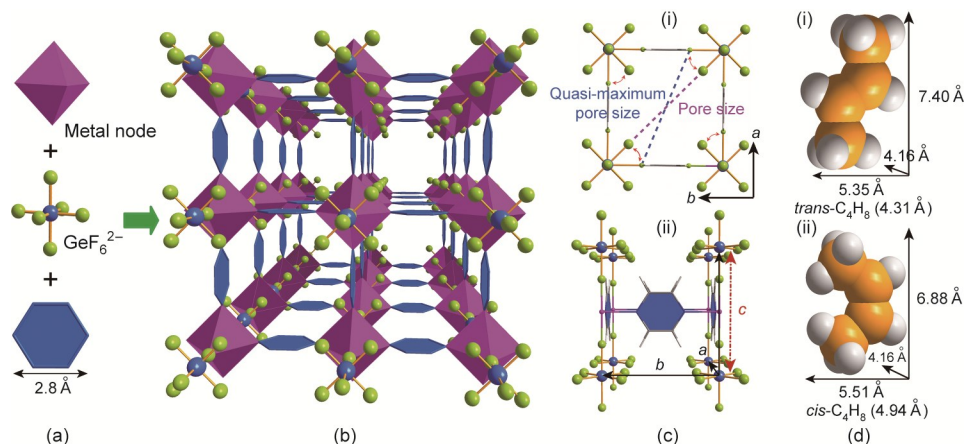


图2. ZU-36材料的合成 (a) 和结构示意图 (b); (c) 准最大孔径 (蓝色虚线) 和经验孔径 (粉色虚线) (i), 从 a 方向观察 ZU-36-Ni 的晶胞中 c 轴的调控功效 (ii); (d) 反-2-丁烯和顺-2-丁烯的分子结构和尺寸。

实验中制备得到的 ZU-36-Ni 和 ZU-36-Fe 具有较高纯度 (图 S2)。根据 273 K 下两种材料的 CO_2 吸附等温线计算得到 ZU-36-Ni 和 ZU-36-Fe 的 BET 比表面积分别为 $313 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $295 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ (图 S3)。热稳定性是反映结构稳定性的关键指标, TGA 结果表明 ZU-36-Ni 在 340°C (图 S4) 时仍可保持结构完整, 这远优于其他已报道的阴离子柱撑超微孔材料的热稳定性, 如 NbOFFIVE-1-Ni (分解温度: 310°C) 和 SIFSIX-3-Ni (210°C) [43]。ZU-36-Ni 热稳定性的提高可能同 Ni^{2+} 与有机配体较强的配位能力带来的较短配位键长、 GeF_6^{2-} 与 Ni^{2+} 较强的亲和力导致的框架收缩有关。此外, 这两种阴离子柱撑超微孔材料在暴露于潮湿空气后, 其结构和吸附性能均得以保持, 表明它们对潮湿空气具有较高的耐受性 (图 S2、图 S3)。

3.2. 吸附性能

当两种材料用作反-/顺-2-丁烯的吸附剂时, ZU-36-Fe 对反-2-丁烯呈现典型的朗缪尔型吸附等温线, 且 ZU-36-Fe 在低压下对反-2-丁烯具有较强的结合亲和力和较高的吸附容量。数据显示, ZU-36-Fe 在 298 K 和 1 bar 下对反-2-丁烯的吸附量为 $1.81 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ [图 3 (a)、(b)]。相比之下, ZU-36-Ni 对反-2-丁烯的吸附等温线呈现阶梯状 [图 3 (a)]。在低压 ($< 0.01 \text{ bar}$) 范围, 反-2-丁烯吸附等温线斜率较小, 反-2-丁烯吸附容量缓慢增加, 表明低压下 ZU-36-Ni 对反-2-丁烯作用力相对较弱。当压力持续增加, 反-2-丁烯吸附等温线变得陡峭 (斜率变大), 表明 ZU-36-Ni 对反-2-丁烯的主-客体亲和力增强直至恒定。压力达到 1 bar 时, ZU-36-Ni 对反-2-丁烯吸附容量高达 $2.45 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$, 此吸附量下, ZU-36-Ni 每个晶胞约捕获一个反-2-丁烯分子。尽管 ZU-36-Ni 相对 ZU-36-Fe 具有较小的孔径尺寸 (4.75 \AA vs. 4.85 \AA), 但 ZU-36-Ni 对反-2-

丁烯的吸附量远远高于 ZU-36-Fe, 这种孔径尺寸小而吸附量高的反常吸附行为可能是由于 ZU-36-Ni 具有合适的孔穴维度, 能较好匹配反-2-丁烯分子尺寸并允许其完美嵌入孔穴中所导致的。根据工业生产纯度和产量需求, 在脱附压力设定为 0.01 bar 条件下计算 ZU-36-Ni 的工作容量。结果表明, ZU-36-Ni 吸附反-2-丁烯的工作容量高达 $2.25 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$, 远远高于 ZU-36-Fe ($0.77 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$) (图 S5)。根据现有文献报道, ZU-36-Ni 对反-2-丁烯的吸附容量远远高于其他具有分子筛分效应的材料, 如 ITQ-32 ($1.1 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$) [36] 和 DD3R (303 K 时为 $0.832 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$) [37]。对顺-2-丁烯而言, 由于分子筛分效应, ZU-36-Ni 和 ZU-36-Fe 对其吸附量均明显低于反-2-丁烯。其中, ZU-36-Ni 具有较小的孔径尺寸, 在 298 K 和 1 bar 下, 该材料对顺-2-丁烯的吸附量仅为 $0.35 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$, 而 ZU-36-Fe 和 SIFSIX-3-Ni 对顺-2-丁烯吸附量分别为 $0.5 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $0.8 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ (图 S6)。对 ZU-36-Ni 而言, 较高的反-2-丁烯吸附容量和极低的顺-2-丁烯吸附量使得其成为分离反-/顺-2-丁烯的标杆性材料, 其反-/顺-2-丁烯吸附量之比高达 7, 远远高于 ZU-36-Fe (3.6) 和其他 MOF 材料, 如 Mg-gallate (3.2) [8]、Y-fum-fcu-MOF (0.94) [10] 及 ZJNU-30 (1.13)。

同时对其他阴离子柱撑超微孔材料对反-/顺-2-丁烯的吸附性能也进行了研究。结构穿插型阴离子柱撑超微孔材料孔径相对较大, 对反-/顺-2-丁烯均具有较高的吸附容量, 因此仅表现出适中的反-/顺-2-丁烯吸附量之比 [图 3 (c) 和图 S7、表 S3], 如孔窗口尺寸为 $4.5 \text{ \AA} \times 4.5 \text{ \AA}$ 的 ZU-32 (GeFSIX-2-Cu-i) 在 298 K 和 1 bar 下对反-/顺-2-丁烯的吸附量分别为 $3.55 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $2.85 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$, 吸附量之比为 1.37。而 SIFSIX-1-Cu 和 ZIF-8-Zn 对反-/顺-2-丁烯的吸附量均很高, 几乎相同, 两种材料对反-/顺-2-丁烯混合

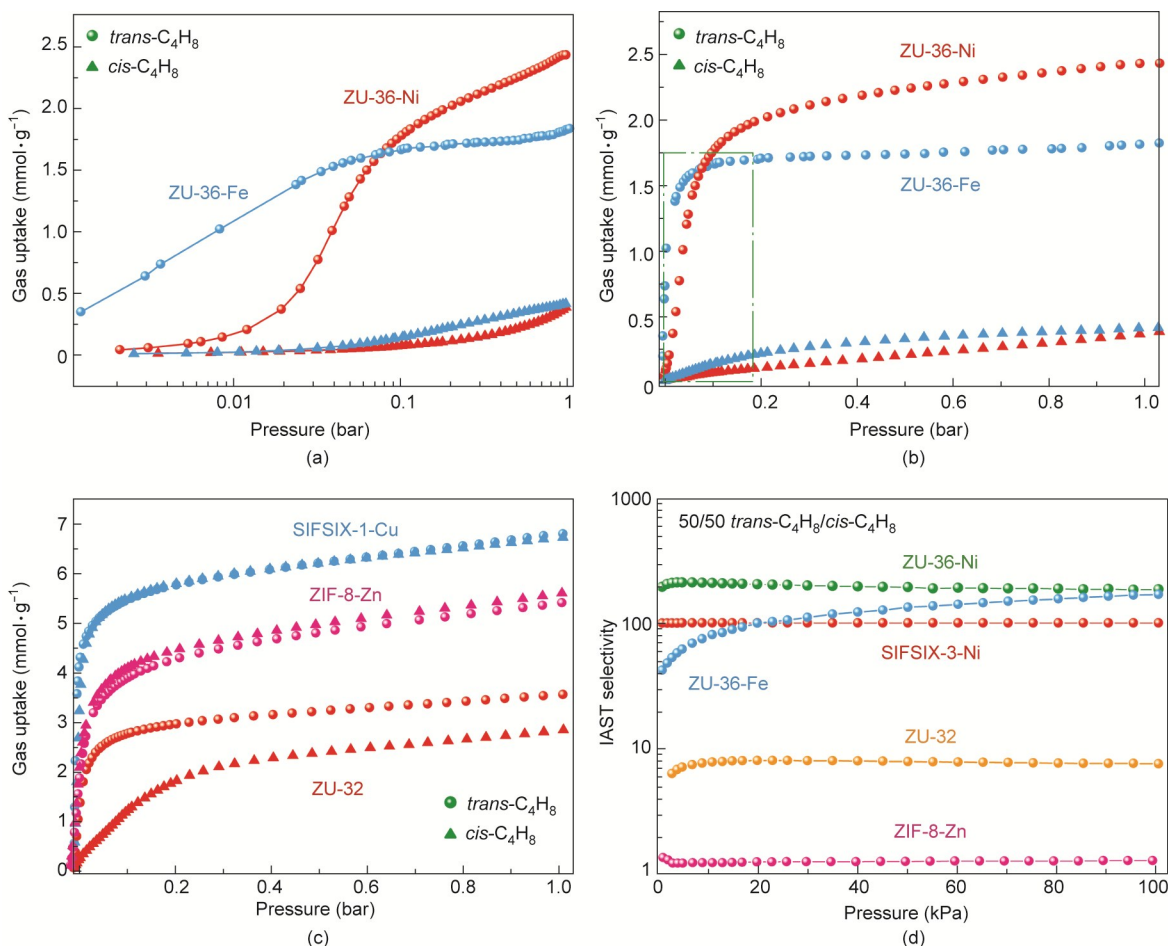


图3. 298 K下ZU-36-Ni对反-2-丁烯的阶梯型吸附等温线 (a) 及ZU-36-Fe对反-2-丁烯的朗缪尔型吸附等温线 (b); 其他超微孔材料298 K下对顺-/反-2-丁烯的吸附等温线 (c); 不同超微孔材料对反-/顺-2-丁烯 (50/50) 混合气的IAST分离选择性。

气几乎没有分离选择性[图3 (c)]。

3.3. 分离选择性

根据理想吸附溶液理论 (IAST) [47], 对阴离子柱撑超微孔材料对反-/顺-2-丁烯 (50/50) 混合气的分离选择性进行计算和评价[图3 (d)、表S4]。ZU-36-Ni和ZU-36-Fe对反-/顺-2-丁烯 (50/50) 混合气的分离选择性分别为191和170, 远高于ZU-32 (7.6)、ZIF-8-Zn (1.2)和ZJNU-30 (1.5)。此外, ZU-36-Ni (18.7)和ZU-36-Fe对两种气体的吸附等温线的初始斜率比 (图S8至图S13和表S5) 也明显高于其他材料, 如Ni-gallate (7.9) [8]和ZU-32 (7)。上述结果表明ZU-36-Ni可作为一种极具前景的物理吸附剂被用于反-/顺-2-丁烯混合气分离。

3.4. 密度泛函理论计算

为了更好地理解主-客体相互作用方式, 我们通过密度泛函理论 (DFT) 计算系统研究了反-2-丁烯与ZU-36材料的主-客体相互作用方式 (图4和图S14)。初始的ZU-36-Ni框架呈立方 (pcu) 网格结构, 在每个晶胞中, 相邻

的吡嗪环彼此垂直, 并与无机阴离子柱平行[图4 (a)]。在反-2-丁烯被吸附过程中, 孔道中的吡嗪配体发生了明显旋转, 使孔窗口得以增大并更好地适应反-2-丁烯, 该气体分子逐渐被包覆于孔穴中[图4 (b) 和图S14]。最终, 由于反-2-丁烯分子中双键上两个 sp^2 碳原子与吡嗪环之间的 $\pi-\pi$ 相互作用及ZU-36-Ni合适的孔穴维度, 反-2-丁烯被吸附在ZU-36-Ni的孔穴中部, 一个反-2-丁烯分子在孔穴中被位于孔穴两端的8个F原子通过C-H \cdots F氢键 (距离为2.50~2.59 Å、3.41 Å和3.47 Å) 抓住; 同时, 与初始状态相比, 反-2-丁烯的吸附导致ZU-36-Ni框架中的吡嗪配体旋转了约 9.5° [图4 (b)]。如此有效的主-客体作用构型可能是由于ZU-36-Ni具有合适的孔穴维度、可以完美地匹配容纳一个反-2-丁烯分子所致, 这有利于主-客体相互作用最大化。经过计算, 反-2-丁烯与ZU-36-Ni的结合能 (ΔE) 为 $49.6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。由上述内容可见, ZU-36-Ni对反-2-丁烯客体吸附适应性行为主要通过有机配体旋转促使孔道结构具有最优构型以适应客体分子形状及大小, 致使主-客体相互作用最大化。此外, 在受限空间中, 受

到吡嗪配体旋转从而适应客体分子形状的影响，反-2-丁烯在ZU-36-Ni一维孔道中从一个晶胞扩散至另一个晶胞的传递过程得以加速[20]。这种主体框架对客体分子形状做出自适应性的构型转化行为对增强反-2-丁烯分子的识别能力、最大化主-客体作用及增加吸附容量起到至关重要的作用，但目前，这种自适应型多孔材料在吸附分离领域鲜有报道。

相比之下，DFT所得反-2-丁烯在ZU-36-Fe中的结合位点[图4(c)]与在ZU-36-Ni中的具有明显差异。反-2-丁烯在ZU-36-Fe中仅被位于一个孔窗口平面的4个氟原子通过氢键结合，这种作用构型表明ZU-36-Fe晶胞中尚有很大闲余空间未被客体分子占据，即一个晶胞尚不足捕获一个反-2-丁烯分子，这与根据吸附等温线计算得到每个ZU-36-Fe晶胞仅被0.8个反-2-丁烯分子占据的结果一致，因此ZU-36-Fe相比ZU-36-Ni具有较低的反-2-丁烯吸附容量。反-2-丁烯在ZU-36-Fe中的主-客体作用构型明显不同于ZU-36-Ni，其原因可能在于ZU-36-Fe晶胞具有较长的c轴长度(7.729 Å)，致使其孔穴维度与反-2-丁烯分子尺寸匹配性较差。理论计算得到ZU-36-Fe对反-2-丁烯的结合

能为 $60.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，显然高于ZU-36-Ni对反-2-丁烯的结合能($49.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)。ZU-36-Ni对反-2-丁烯表现出较弱主-客体相互作用的原因在于二者间的一部分作用能用于补偿孔道因适应反-2-丁烯分子而带来的形变能。同时，根据不同温度下的吸附等温线，利用克拉佩龙方程计算所得ZU-36-Ni对反-2-丁烯的吸附热为 $42.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，低于ZU-36-Fe($61.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，图S17)，这表明ZU-36-Ni的吸附再生条件相比ZU-36-Fe要更加温和。为验证ZU-36-Ni的再生性能，我们进行了循环吸附测试，其中ZU-36-Ni在室温及真空条件下再生。实验结果表明，ZU-36-Ni可在上述温和条件下成功再生并保持对反-2-丁烯的吸附效率(图S18)；在同样条件下，ZU-36-Fe则由于对反-2-丁烯具有较强的亲和作用力而未能被再生，对反-2-丁烯的吸附容量逐渐降低。

3.5. 固定床穿透实验

在298 K和1 bar下通过固定床穿透实验验证了ZU-36-Ni和ZU-36-Fe对反-/顺-2-丁烯(50/50)混合气的实际分离性能[图5(a)]。结果表明，两种材料均表现出优异

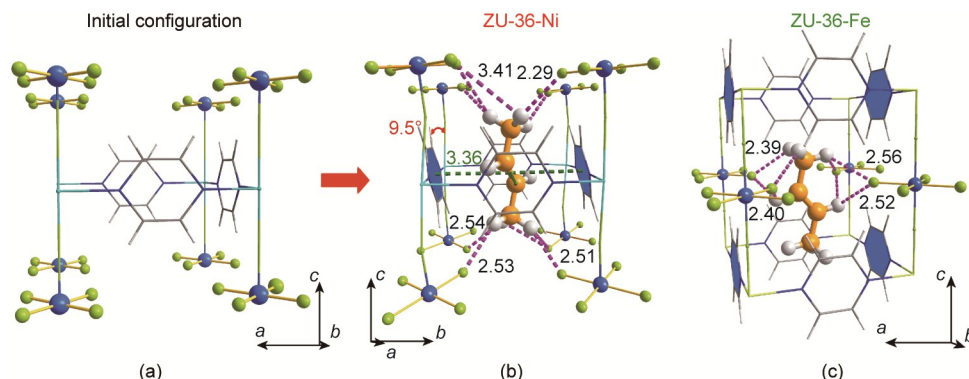


图4. (a) ZU-36材料框架结构；(b)、(c) DFT理论计算所得反-2-丁烯在ZU-36-Ni (b)和ZU-36-Fe (c)中的主-客体作用构型(色码：氢，25%灰；碳，灰；氮，蓝；镍，亮蓝；氟，青绿；铁，青柠)。

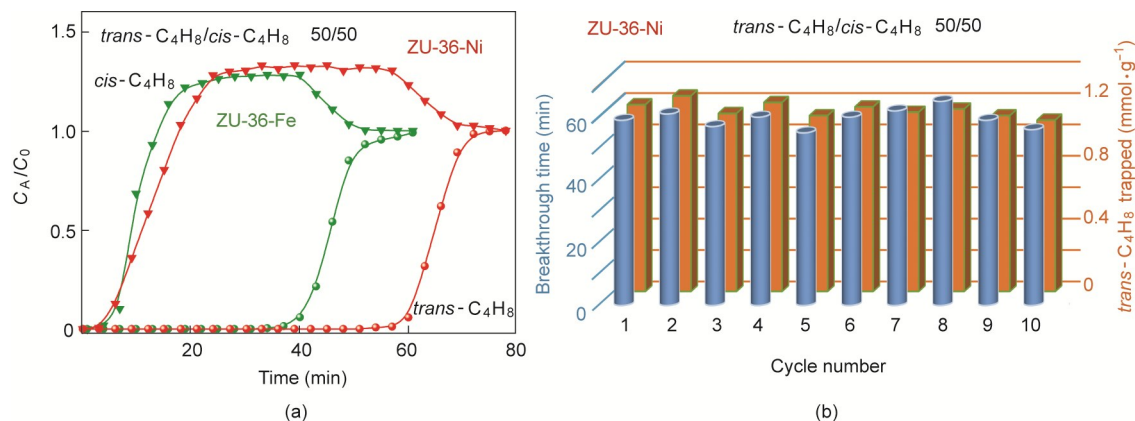


图5. (a) ZU-36-Ni和ZU-36-Fe对反-/顺-2-丁烯(50/50)混合气的固定床穿透曲线；(b) ZU-36-Ni对反-/顺-2-丁烯(50/50)混合气的循环固定床穿透测试。

的反-/顺-2-丁烯分离性能。顺-2-丁烯几乎立即从 ZU-36-Ni 或 ZU-36-Fe 固定床中洗脱出来，纯度高达 99.99%，表明这两种材料对顺-2-丁烯具有优良的尺寸筛分效果。相比之下，ZU-36-Ni 对反-2-丁烯的捕获时间约 58 min，捕获量达 $1.15 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ ，远优于 ZU-36-Fe（反-2-丁烯停留时间为 37 min，捕获量为 $0.72 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ ）。此外，SIFSIX-3-Ni 对反-/顺-2-丁烯（50/50）混合气未表现出明显的分子筛分行为（图 S19），这与 SIFSIX-3-Ni 对反-/顺-2-丁烯的吸附等温线一致（图 S6）。经过 10 次固定床穿透实验，ZU-36-Ni 对反-2-丁烯的吸附性能及对反-/顺-2-丁烯混合气的分离性能没有明显变化[图 5（b）]，说明 ZU-36-Ni 对反-/顺-2-丁烯混合气的分离具有优异稳定性。此外，ZU-36-Ni 对反-/顺-2-丁烯的分离性能不受湿度影响（图 S20），对 7 组分 C4 混合气（丁二烯、反-2-丁烯、正丁烯、顺-2-丁烯、异丁烯、正丁烷、异丁烷，体积比为 45 : 6.5 : 13 : 5.5 : 24 : 5 : 1，图 S21）也具有良好的分离性能，表明 ZU-36-Ni 是一种极具前景的分离材料。

4. 结论

综上，本文首次报道了两种阴离子柱撑超微孔 MOF，即 ZU-36-Ni (GeFSIX-3-Ni) 和 ZU-36-Fe (GeFSIX-3-Fe) 用于顺-/反-丁烯异构体混合气的高效分离纯化。具有有机配体旋转特性的 ZU-36-Ni 在吸附反-2-丁烯时表现出自适应行为，因此其吸附等温线表现出有趣的阶梯型，使 ZU-36-Ni 对反-2-丁烯具有更高的容量 ($2.45 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$)，而没有适应型孔道的 ZU-36-Fe 吸附容量较低 ($1.81 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$)。此外，由于 ZU-36-Ni 具有狭窄的孔隙窗口，其对顺-2-丁烯排阻效率更高、吸附量比 ZU-36-Fe 更低，因此 ZU-36-Ni 具有更加优异的反-/顺-2-丁烯分离选择性 (191)。固定床穿透实验说明利用 ZU-36-Ni 吸附剂可获得高纯度顺-2-丁烯 (99.99%)，表明 ZU-36-Ni 是一种理想的反-/顺-2-丁烯吸附分离材料。这项工作为 MOF 吸附材料的构-效关系（结构性能-吸附效果）提供了新的见解，对于预测并探究新型智能多孔材料用于分离结构尺寸高度相似的烃类异构体具有重要指导意义。

致谢

本工作得到国家自然科学基金(21725603, 21476192, U1862110)和浙江省自然科学基金(LZ18B060001)的资助。

Compliance with ethics guidelines

Zhaoqiang Zhang, Xili Cui, Xiao-Ming Jiang, Qi Ding, Jiuyu Cui, Yuanbin Zhang, Youssef Belmabkhout, Karim Adil, Mohamed Eddaoudi, and Huabin Xing declare that they have no conflict of interest or financial conflicts to disclose.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.eng.2021.10.013>.

References

- [1] Wojcieszak R, Santarelli F, Paul S, Dumeignil F, Cavani F, Gonçalves RV. Recent developments in maleic acid synthesis from bio-based chemicals. *Sustain Chem Process* 2015;3(1):9.
- [2] Fenard Y, Dayma G, Halter F, Foucher F, Serinyel Z, Dagaut P. Experimental and modeling study of the oxidation of 1-butene and cis-2-butene in a jet-stirred reactor and a combustion vessel. *Energy Fuels* 2015;29(2):1107–18.
- [3] Limsangkass W, Praserttham P, Phatanasri S, Panpranot J, Poovarawan N, Jareewatchara W, et al. Comparative effect of nano-sized ZrO_2 and TiO_2 additional supports in silica-supported tungsten catalysts on performance in metathesis of ethylene and 2-butene to propylene. *Catal Lett* 2014; 144 (9): 1524–9.
- [4] Ricci G, Leone G, Boccia AC, Pierro I, Zanchin G, Mauri M, et al. Perfectly alternating ethylene/2-butene copolymers by hydrogenation of highly stereoregular 1,4-poly(1,3-diene)s: synthesis and characterization. *Macromolecules* 2017;50(3): 754–61.
- [5] Limsangkass W, Phatanasri S, Praserttham P, Panpranot J, Jareewatchara W, Na Ayudhya SK, et al. Effect of nano-sized TiO_2 additional support in WO_3/SiO_2 catalyst systems on metathesis of ethylene and trans-2-butene to propylene. *Catal Lett* 2013;143(9):919–25.
- [6] Maksasithorn S, Praserttham P, Suriye K, Devillers M, Debecker DP. WO_3 -based catalysts prepared by non-hydrolytic sol-gel for the production of propene by cross-metathesis of ethene and 2-butene. *Appl Catal A Gen* 2014; 488:200–7.
- [7] Tijsebaert B, Varszegi C, Gies H, Xiao FS, Bao X, Tatsumi T, et al. Liquid phase separation of 1-butene from 2-butenes on all-silica zeolite RUB-41. *Chem Commun* 2008(21):2480–2.
- [8] Chen J, Wang J, Guo L, Li L, Yang Q, Zhang Z, et al. Adsorptive separation of geometric isomers of 2-butene on gallate-based metal–organic frameworks. *ACS Appl Mater Interfaces* 2020;12(8):9609–16.
- [9] Gehre M, Guo Z, Rothenberg G, Tanase S. Sustainable separations of C_4 -hydrocarbons by using microporous materials. *ChemSusChem* 2017; 10 (20): 3947–63.
- [10] Assen AH, Virdis T, De Moor W, Moussa A, Eddaoudi M, Baron G, et al. Kinetic separation of C_4 olefins using Y-fum-fcu-MOF with ultra-fine-tuned aperture size. *Chem Eng J* 2021;413:127388.
- [11] Maes M, Alaerts L, Vermoortele F, Ameloot R, Couck S, Finsy V, et al. Separation of C_5 -hydrocarbons on microporous materials: complementary performance of MOFs and zeolites. *J Am Chem Soc* 2010;132(7):2284–92.
- [12] Liu H, He Y, Jiao J, Bai D, Chen DL, Krishna R, et al. A porous zirconium-based metal–organic framework with the potential for the separation of butene isomers. *Chemistry* 2016;22(42):14988–97.
- [13] Kishida K, Okumura Y, Watanabe Y, Mukoyoshi M, Bracco S, Comotti A, et al. Recognition of 1,3-butadiene by a porous coordination polymer. *Angew Chem Int Ed Engl* 2016;55(44):13784–8.
- [14] Liao PQ, Huang NY, Zhang WX, Zhang JP, Chen XM. Controlling guest conformation for efficient purification of butadiene. *Science* 2017; 356(6343):

- 1193–6.
- [15] Bao Z, Chang G, Xing H, Krishna R, Ren Q, Chen B. Potential of microporous metal–organic frameworks for separation of hydrocarbon mixtures. *Energy Environ Sci* 2016;9(12):3612–41.
- [16] Li JR, Sculley J, Zhou HC. Metal–organic frameworks for separations. *Chem Rev* 2012;112(2):869–932.
- [17] Zhang Z, Peh SB, Kang C, Chai K, Zhao D. Metal–organic frameworks for C₆–C₈ hydrocarbon separations. *Energy Chem* 2021;3(4):100057.
- [18] Adil K, Belmabkhout Y, Pillai RS, Cadiou A, Bhatt PM, Assen AH, et al. Gas/vapour separation using ultra-microporous metal–organic frameworks: insights into the structure/separation relationship. *Chem Soc Rev* 2017;46(11):3402–30.
- [19] Zhao X, Wang Y, Li DS, Bu X, Feng P. Metal–organic frameworks for separation. *Adv Mater* 2018;30(37):e1705189.
- [20] Ding Q, Zhang Z, Yu C, Zhang P, Wang J, Cui X, et al. Exploiting equilibriumkinetic synergistic effect for separation of ethylene and ethane in a microporous metal–organic framework. *Sci Adv* 2020;6(15):eaaz4322.
- [21] Lin R, Xiang S, Zhou W, Chen B. Microporous metal–organic framework materials for gas separation. *Chem* 2020;6(2):337–63.
- [22] Fan W, Yuan S, Wang W, Feng L, Liu X, Zhang X, et al. Optimizing multivariate metal–organic frameworks for efficient C₂H₂/CO₂ separation. *J Am Chem Soc* 2020;142(19):8728–37.
- [23] Bloch ED, Queen WL, Krishna R, Zadrozny JM, Brown CM, Long JR. Hydrocarbon separations in a metal–organic framework with open iron(II) coordination sites. *Science* 2012;335(6076):1606–10.
- [24] Antypov D, Shkurenko A, Bhatt PM, Belmabkhout Y, Adil K, Cadiou A, et al. Differential guest location by host dynamics enhances propylene/propane separation in a metal–organic framework. *Nat Commun* 2020;11(1):6099.
- [25] Cadiou A, Adil K, Bhatt PM, Belmabkhout Y, Eddaoudi M. A metal–organic framework-based splitter for separating propylene from propane. *Science* 2016;353(6295):137–40.
- [26] Lee CY, Bae YS, Jeong NC, Farha OK, Sarjeant AA, Stern CL, 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 Am Chem Soc* 2011;133(14):5228–31.
- [27] Li JR, Kuppler RJ, Zhou HC. Selective gas adsorption and separation in metal–organic frameworks. *Chem Soc Rev* 2009;38(5):1477–504.
- [28] Zhang Z, Peh SB, Wang Y, Kang C, Fan W, Zhao D. Efficient trapping of trace acetylene from ethylene in an ultramicroporous metal–organic framework: synergistic effect of high-density open metal and electronegative sites. *Angew Chem Int Ed Engl* 2020;59(43):18927–32.
- [29] Xue DX, Belmabkhout Y, Shekha O, Jiang H, Adil K, Cairns AJ, et al. Tunable rare earth fcu-MOF platform: access to adsorption kinetics driven gas/vapor separations via pore size contraction. *J Am Chem Soc* 2015;137(15):5034–40.
- [30] Yang S, Ramirez-Cuesta AJ, Newby R, Garcia-Sakai V, Manuel P, Callar SK, et al. Supramolecular binding and separation of hydrocarbons within a functionalized porous metal–organic framework. *Nat Chem* 2015;7(2):121–9.
- [31] Zhang Z, Ding Q, Cui J, Cui X, Xing H. Fine-tuned pore dimension in hybrid ultramicroporous materials boosting simultaneous trapping of trace alkynes from alkenes. *Small* 2020;16(49):e2005360.
- [32] Cui X, Chen K, Xing H, Yang Q, Krishna R, Bao Z, et al. Pore chemistry and size control in hybrid porous materials for acetylene capture from ethylene. *Science* 2016;353(6295):141–4.
- [33] Wu X, Xie Y, Liu J, He T, Zhang Y, Yu J, et al. Integrating multiple adsorption sites and tortuous diffusion paths into a metal–organic framework for C₃H₄/C₃H₆ separation. *J Mater Chem A* 2019;7(44):25254–7.
- [34] Zhang Z, Cui X, Yang L, Cui J, Bao Z, Yang Q, et al. Hexafluorogermanate (GeFSIX) anion-functionalized hybrid ultramicroporous materials for efficiently trapping acetylene from ethylene. *Ind Eng Chem Res* 2018;57(21):7266–74.
- [35] Zhang PD, Wu XQ, He T, Xie LH, Chen Q, Li JR. Selective adsorption and separation of C₂ hydrocarbons in a “flexible-robust” metal–organic framework based on a guest-dependent gate-opening effect. *Chem Commun* 2020;56(41):5520–3.
- [36] Li J, Bhatt PM, Li J, Eddaoudi M, Liu Y. Recent progress on microfine design of metal–organic frameworks: structure regulation and gas sorption and separation. *Adv Mater* 2020;32(44):2002563.
- [37] Zhang Z, Yang Q, Cui X, Yang L, Bao Z, Ren Q, et al. Sorting of C₄ olefins with interpenetrated hybrid ultramicroporous materials by combining molecular recognition and size-sieving. *Angew Chem Int Ed Engl* 2017;56(51):16282–7.
- [38] Zhang Z, Tan B, Wang P, Cui X, Xing H. Highly efficient separation of linear and branched C₄ isomers with a tailor-made metal–organic framework. *AIChE J* 2020;66(7):e16236.
- [39] Sholl DS, Lively RP. Seven chemical separations to change the world. *Nature* 2016;532(7600):435–7. Corrected in: *Nature* 2016;533(7601):316.
- [40] van den Bergh J, Gücüyener C, Pidko EA, Hensen EJM, Gascon J, Kapteijn F. Understanding the anomalous alkane selectivity of ZIF-7 in the separation of light alkane/alkene mixtures. *Chemistry* 2011;17(32):8832–40.
- [41] Palomino M, Cantín A, Corma A, Leiva S, Rey F, Valencia S. Pure silica ITQ-32 zeolite allows separation of linear olefins from paraffins. *Chem Commun* 2007(12):1233–5.
- [42] Zhu W, Kapteijn F, Moulijn JA, Jansen JC. Selective adsorption of unsaturated linear C₄ molecules on the all-silica DD3R. *Phys Chem Chem Phys* 2000;2(8):1773–9.
- [43] Subramanian S, Zaworotko MJ. Porous solids by design: [Zn(4,4'-bpy)₂(SiF₆)_n·xDMF, a single framework octahedral coordination polymer with large square channels. *Angew Chem Int Ed Engl* 1995;34(19):2127–9.
- [44] Noro S, Kitagawa S, Kondo M, Seki K. A new, methane adsorbent, porous coordination polymer. *Angew Chem Int Ed Engl* 2000;39(12):2081–4.
- [45] Shekha O, Belmabkhout Y, Chen Z, Guillermin V, Cairns A, Adil K, et al. Made-to-order metal–organic frameworks for trace carbon dioxide removal and air capture. *Nat Commun* 2014;5(1):4228.
- [46] O'Nolan D, Kumar A, Zaworotko MJ. Water vapor sorption in hybrid pillared square grid materials. *J Am Chem Soc* 2017;139(25):8508–13.
- [47] Nugent P, Belmabkhout Y, Burd SD, Cairns AJ, Luebke R, Forrest K, et al. Porous materials with optimal adsorption thermodynamics and kinetics for CO₂ separation. *Nature* 2013;495(7439):80–4.
- [48] Kumar A, Hua C, Madden DG, O'Nolan D, Chen KJ, Keane LJ, et al. Hybrid ultramicroporous materials (HUMs) with enhanced stability and trace carbon capture performance. *Chem Commun* 2017;53(44):5946–9.
- [49] Zhang Z, Ding Q, Cui X, Jiang XM, Xing H. Fine-tuning and selective-binding within an anion-functionalized ultramicroporous metal–organic framework for efficient olefin/paraffin separation. *ACS Appl Mater Interfaces* 2020;12(36):40229–35.
- [50] Chen KJ, Scott H, Madden D, Pham T, Kumar A, Bajpai A, et al. Benchmark C₂H₂/CO₂ and CO₂/C₂H₂ separation by two closely related hybrid ultramicroporous materials. *Chem* 2016;1(5):753–65.
- [51] Zhang Z, Ding Q, Peh SB, Zhao D, Cui J, Cui X, et al. Mechano-assisted synthesis of an ultramicroporous metal–organic framework for trace CO₂ capture. *Chem Commun* 2020;56(56):7726–9.
- [52] Bhatt PM, Belmabkhout Y, Cadiou A, Adil K, Shekha O, Shkurenko A, et al. A fine-tuned fluorinated MOF addresses the needs for trace CO₂ removal and air capture using physisorption. *J Am Chem Soc* 2016;138(29):9301–7.
- [53] Walton KS, Sholl DS. Predicting multicomponent adsorption: 50 years of the ideal adsorbed solution theory. *AIChE J* 2015;61(9):2757–62.