



ELSEVIER

Contents lists available at ScienceDirect

Engineering

journal homepage: www.elsevier.com/locate/eng



Research
Materials for Molecular Separations—Article

天然气提质过程中可有效回收丙烷和乙烷的高工业应用潜力金属有机框架材料

戚士凯^{a,b}, 彭俊杰^c, Haardik Pandey^d, Timo Thonhauser^d, 王浩^{a,*}, 李静^{a,b,*}

^a Hoffmann Institute of Advanced Materials, Shenzhen Polytechnic, Shenzhen 518055, China

^b Department of Chemistry and Chemical Biology, Rutgers University, Piscataway, NJ 08854, USA

^c School of Chemistry and Chemical Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China

^d Department of Physics & Center for Functional Materials, Wake Forest University, Winston-Salem, NC 27109, USA

ARTICLE INFO

Article history:

Received 31 March 2022

Revised 27 June 2022

Accepted 13 July 2022

Available online 18 September 2022

关键词

金属有机框架

碳氢化合物吸附和分离

选择性

稳定性

放大合成

摘要

开发具有高吸收和选择性的高效吸附剂用于从天然气中分离和回收C₂H₆和C₃H₈是一项重要但具有挑战性的任务。在这项工作中,我们证明了高表面极性和合适孔径是协同提高分离性能的两个关键因素,例如,金属有机框架(MOF)-303和MIL-160(MIL:拉瓦锡材料研究所)都具有一维(1D)开放通道,其具有高密度杂原子和所需的孔径(5~7 Å)。值得注意的是,MOF-303在298 K和5 kPa下对C₃H₈的吸收高达3.38 mmol·g⁻¹,C₃H₈/CH₄(5:85, V/V)理想吸附溶液理论(IAST)选择性为5114,在所有已报道的MOF中创下新高。此外,MOF-303也显示出很高的C₂H₆吸收能力(在10 kPa时)和C₂H₆/CH₄(10:85, V/V)选择性,分别达到1.59 mmol·g⁻¹和26。与MOF-303相比,MIL-160的孔径更大,1D通道内杂原子密度更低,因此其具有明显较低的吸收和选择性,但其值超过了大多数报道的MOF。密度泛函理论(DFT)的计算结果表明,高表面极性和合适的孔径能协同增强框架对C₃H₈和C₂H₆的亲合力,从而产生了对C₃H₈和C₂H₆的高负载能力和选择性。在95%的相对湿度(RH)下暴露一个月后,两种MOF均具有显著的湿度稳定性,且结构没有变化。此外,这两种化合物的合成都可以很容易地通过一锅反应来放大规模,从而获得约5 g的高结晶度样品。最后,通过三元突破性实验、再生试验和循环评价,证明了MOF-303和MIL-160作为先进的吸附剂在高效分离C₃H₈/C₂H₆/CH₄方面的巨大潜力。其优异的分选性能、高稳定性、低成本和良好的可扩展性,是天然气净化和回收C₂H₆和C₃H₈的理想吸附剂。

© 2022 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

随着城市化、工业化和人口的快速增长,化石燃料的消耗量也不断快速增长。天然气是最常用的能源之一,不仅因为它有丰富的自然储量,而且因为它比石油和煤炭[1–2]更环保。一般来说,天然气中除主要成分CH₄之外,还同时存在C₂H₆(0~20%)和C₃H₈(0~5%),为提高天然

气质量,应分别对其充分回收。随后,回收的C₂H₆和C₃H₈可以通过催化脱氢生产C₂H₄和C₃H₆,这是生产各种塑料(如聚乙烯、聚氯乙烯和聚丙烯)的原料[3–5]。传统的低温蒸馏在工业分离过程中表现出优异的性能,但它是在高压和(或)低温下运行的,导致了高能耗[6–7]。在新发展的分离方法中,吸附分离技术因其高分离效率和低能耗[8–9]而被认为是低温蒸馏的一种很有前途的替代

* Corresponding authors.

E-mail addresses: haowang18@foxmail.com (H. Wang), jingli@rutgers.edu (J. Li).

2095–8099/© 2022 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/>).

英文原文: *Engineering*, 2023, 23(4): 56–63

引用本文: Shikai Xian, Junjie Peng, Haardik Pandey, Timo Thonhauser, Hao Wang, Jing Li. Robust Metal–Organic Frameworks with High Industrial Applicability in Efficient Recovery C₃H₈ and C₂H₆ from Natural Gas Upgrading. *Engineering*, <https://doi.org/10.1016/j.eng.2022.07.017>

方法。吸附分离技术的适用性在很大程度上取决于吸附剂的性能，这包括吸附剂的孔隙率、孔径和孔隙表面官能度。

金属有机框架（MOF）代表了一类新兴的多孔材料，由金属中心和有机配体通过配位键组装而成，由于其固有的优势，包括超大表面积、结构多样性、孔径可调性和可控官能度[10–14]，在气体分离领域引起了极大的关注。尽管MOF在分离和回收天然气中的 C_2H_6 和 C_3H_8 方面显示出很大的潜力，但仍存在一些问题。首先，在低压下对 C_2H_6 和 C_3H_8 的吸收能力仍然是不够的。例如，硼笼柱状超分子金属有机框架（BSF）-2具有非常高的选择性，但对 C_3H_8 和 C_2H_6 的平衡吸收量只有 $1.77 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $1.22 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ ，导致分离效率较低[15]。MIL-100(Fe)（MIL：拉瓦锡材料研究所）在1 bar（1 bar= 10^5 Pa）压力下具有较高的 C_2H_6 和 C_3H_8 吸收能力，但在低压[16]下，吸附能力过低。因此，由于 C_2H_6 和 C_3H_8 在天然气中的浓度较低，这些MOF的适用性有限。第二个问题是大多数报道的MOF在水分存在下稳定性低。例如，MOF-74和HKUST-1（HKUST：香港科技大学）具有较高的分离能力，但在潮湿的空气中会发生结构分解[17–18]。高水分稳定性对于吸附剂是必不可少的，因为气体混合物总是含有一定数量的水蒸气[19–22]。此外，材料成本和放大能力也是决定工业应用可行性的重要因素。而一些MOF具有高性能和足够的水/湿度稳定性，如Ni(TMBDC) (DABCO) $_{0.5}$ （TMBDC：2,3,5,6-四甲基对苯二甲酸；DABCO：1,4-二氮杂双环[2]辛烷）[23]和FJI-C4（FJI：福建物质结构研究所）[7]，它们是由昂贵的有机连接剂构建的，考虑到经济可行性，将严重阻碍其工业实用性。在相对苛刻的条件下（包括高温、高压、大量的模板或复杂的步骤）合成的

MOF，通常很难放大[24–25]。因此，开发或筛选用于目标工业应用的理想MOF吸附剂需要考虑所有这些方面，以便在分离性能、稳定性和成本之间达到最佳平衡。

为了提高低压下对 C_2H_6 和 C_3H_8 的吸收能力，我们基于之前的研究，提出了一种有效的策略：同时提高孔隙表面的极性，并调整孔径到合适的尺寸（图1）。一方面，通过引入极性原子或官能团来增加表面极性，可以显著加强气体分子与MOF之间的相互作用，因为碳氢化合物中的C–H键会通过氢键[11,26–27]优先与极性原子或官能团结合。另一方面，合适的孔径是非常重要的，因为如果孔隙过窄， C_3H_8 分子的扩散会受到严重限制，相反，孔隙过大，则会导致相互作用减弱，导致吸收能力和选择性不理想，特别是在低压下。我们可以设想，在MOF中同时存在合适的孔径和高极性表面可以同时增强多个氢键，从而显著提高吸附能力和选择性。在水分稳定性方面，以 Zr^{4+} 、 Cr^{3+} 和 Al^{3+} 等高价金属为基础的MOF一般是耐水的[28–32]。最后，使用具有廉价配体和高扩展能力的MOF可以降低总成本，并显著提高其工业应用的可能性。

考虑到所有这些因素，本文选择了MOF-303和MIL-160。它们具有超高的水热稳定性、较大的表面积，特别是合适的孔径，以及一维（1D）通道中的高密度杂原子，这些因素协同地在天然气净化 and 回收 C_2H_6 和 C_3H_8 方面提供了引人注意的性能。采用体积法测定了 CH_4 、 C_2H_6 和 C_3H_8 的吸附等温线。计算了不同比例下 C_2H_6/CH_4 、 C_3H_8/CH_4 和 C_3H_8/C_2H_6 的理想吸附溶液理论（IAST）选择性以及所有三种气体的等效吸附热。为进一步证实其在实际应用中的潜力，还进行了三元固定床突破实验。最后，应用密度泛函理论（DFT）计算方法研究了 CH_4 、 C_2H_6 和 C_3H_8 的吸附机理。

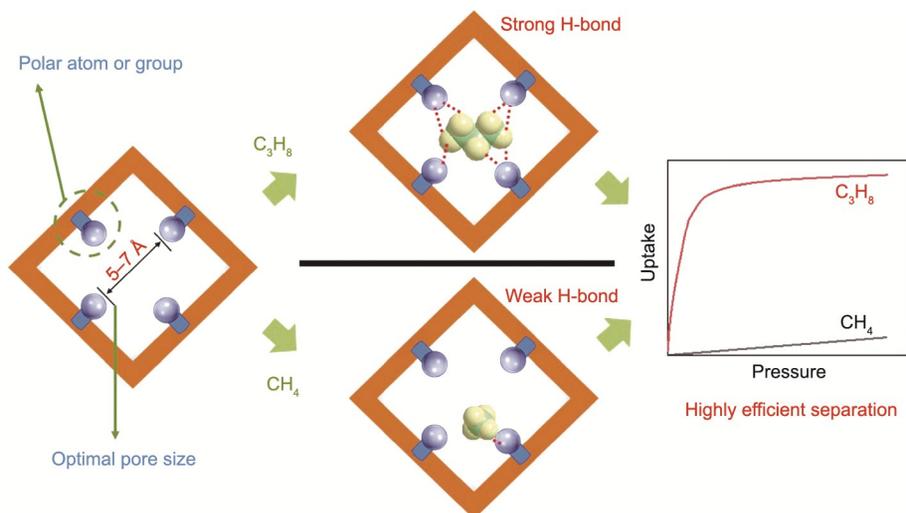


图1. 关于MOF的高极性表面和合适的孔径如何协同增强框架对 C_3H_8 的亲合力以使 C_3H_8 和 CH_4 高效分离的示意图。

2. 材料和方法

2.1. 试剂和溶剂

所有试剂均通过商业渠道购买并按原样使用。六水合氯化铝购自 Alfa Aesar 公司（美国）；3,5-吡啶二羧酸一水合物和 2,5-呋喃二羧酸均由 TCI America 公司（美国）供应；氢氧化钠购自 Acros Organics 公司（美国）；用于吸附实验的高纯度气体购自 Praxair 公司（美国）。

2.2. MOF-303 和 MIL-160 的制备

MOF-303 采用 Yaghi 等[33]报道的方法制备，并进行了一些修改。首先，在 200 mL 玻璃瓶中将 1.04 g 的六水合氯化铝 ($\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 4.308 mmol) 和 0.75 g 的 3,5-吡啶二羧酸一水合物 (H_3PDC , 4.308 mmol) 溶于 72 mL 水中，在搅拌下将 3 mL 氢氧化钠水溶液 (NaOH , 0.26 g, 6.5 mmol) 滴入上述混合物中。然后将烧瓶加热至 100 °C，并回流 12 h。冷却至室温后，经过滤得到合成的 MOF-303 粉末。为了去除剩余的 3,5-吡啶二羧酸，用水彻底清洗粉末，然后将其在 150 °C 的真空下加热 12 h。MIL-160 的合成方法与 MOF-303 相同，只是将配体 3,5-吡啶二羧酸一水合物换成了 2,5-呋喃二羧酸。

2.3. 表征

在 Bruker D8 Venture X 射线衍射仪 (Bruker, 美国) 上采集粉末 X 射线衍射 (PXRD) 图样， 2θ 范围为 3°~35°，扫描速率为 2.0 (°)·min⁻¹。热重 (TG) 测量在 TA Q-5000 仪器 (TA Instruments, 美国) 上进行，在流动的氮气环境下，以 10 K·min⁻¹ 的升温速率，从环境温度升到 973 K。氮气 (N_2) 吸附等温线是在 77 K 时的 Micromeritics 3Flex 分析仪 (Micromeritics Instrument Corporation, 美国) 上获得的。采用 Brunauer-Emmette-Teller (BET) 模型评价比表面积，并采用 Horvath-Kawazoe (HK) 方法获得微孔尺寸分布。

2.4. 吸附实验

在 3Flex 分析仪上对 CH_4 、 C_2H_6 和 C_3H_8 进行了吸附等温线分析。在不同的温度和高达 1 bar 的压力下收集了体积吸附数据。使用约 80~100 mg 的样品，并在吸附实验前在 423 K 下脱气 12 h。

2.5. 突破实验

在质量流量计控制下在自制的实验装置上获得 $\text{CH}_4/\text{C}_2\text{H}_6/\text{C}_3\text{H}_8$ (85:10:5, V/V/V) 三元混合物的突破曲线，流量设置为 2 mL·min⁻¹。将约 0.2 g 的活性样品包装到一个长

不锈钢空心筒中，制备了一个小的吸附柱。采用气相色谱法 (Agilent, 美国) 实时监测流出物组分的浓度。实验前，在 423 K 下，He 流量 (5 mL·min⁻¹) 将填充柱加热 1 h。突破实验结束后，在 N_2 流量为 5 mL·min⁻¹、温度为 323 K 下收集解吸曲线。

2.6. 理论计算

所有的从头计算都使用 Vienna 从头模拟包 (VASP) [34–35] 中的 DFT，并使用范德华密度泛函 (vdW-DF) 方法 [36–39]，以考虑重要的范德华相互作用。通过自旋极化计算，对所有 MOF 单胞进行优化，自洽场 (SCF) 收敛性为 0.1 meV (1 meV = 1.6×10^{-22} J)，平面波能量截止点设置为 600 eV。允许单胞参数和离子移动，直到原子间的作用力低于 5 meV·Å⁻¹。通过放置 CH_4 、 C_2H_6 和 C_3H_8 于 MOF-303 和 MIL-160 中不同位置来研究潜在的结合位点，不同位点的分子和所有原子都根据收敛条件进行松弛。利用 MOF 单胞和客体分子总能量的差来计算相应的结合能。此外，还计算了诱导电荷密度，绘制了在引入客体分子时电荷密度的变化，并帮助识别发生在结合位点的相互作用。

3. 结果和讨论

3.1. 材料表征

MOF-303 和 MIL-160 由 $[\text{Al}(\text{OH})(\text{COO})_2]_n$ 一维无限链组成，分别通过 3,5-吡啶二羧酸盐和 2,5-呋喃二羧酸盐连接，形成具有直一维开放通道的三维 (3D) 网络，如图 2 (a) 所示。通过 PXRD [图 2 (b)] 分析确定了粉体样品的相纯度。合成样品的 PXRD 图样与相应的模拟图样匹配良好。在 77 K 下进行了 N_2 吸附实验，以确定样品的永久微孔隙率。如附录 A 中的图 S1 和图 S2 所示，MOF-303 和 MIL-160 的 N_2 吸收量急剧增加，并在极低的压力下达到饱和，具有很高的吸附能力，表明两种 MOF 具有较高的微孔隙率。MOF-303 和 MIL-160 的 BET 表面积分别为 1220 m²·g⁻¹ 和 1188 m²·g⁻¹，微孔均匀，大小为 5~7 Å [图 2 (c)]。非常适合于在低浓度吸附 C_3H_8 和 C_2H_6 。采用热重分析 (TGA) 方法研究了两种 MOF 的热稳定性。如附录 A 中的图 S3 所示，MOF-303 和 MIL-160 均有两个不同的失重步骤：125 °C 之前的第一步对应于物理吸附的溶剂分子，从 420 °C 和 350 °C 开始的平台之后的第二步与结构分解有关，表明它们具有较高的热稳定性。

3.2. CH_4 、 C_2H_6 和 C_3H_8 的单组分吸附等温线

两种 MOF 的高稳定性、大表面积，特别是合适的孔

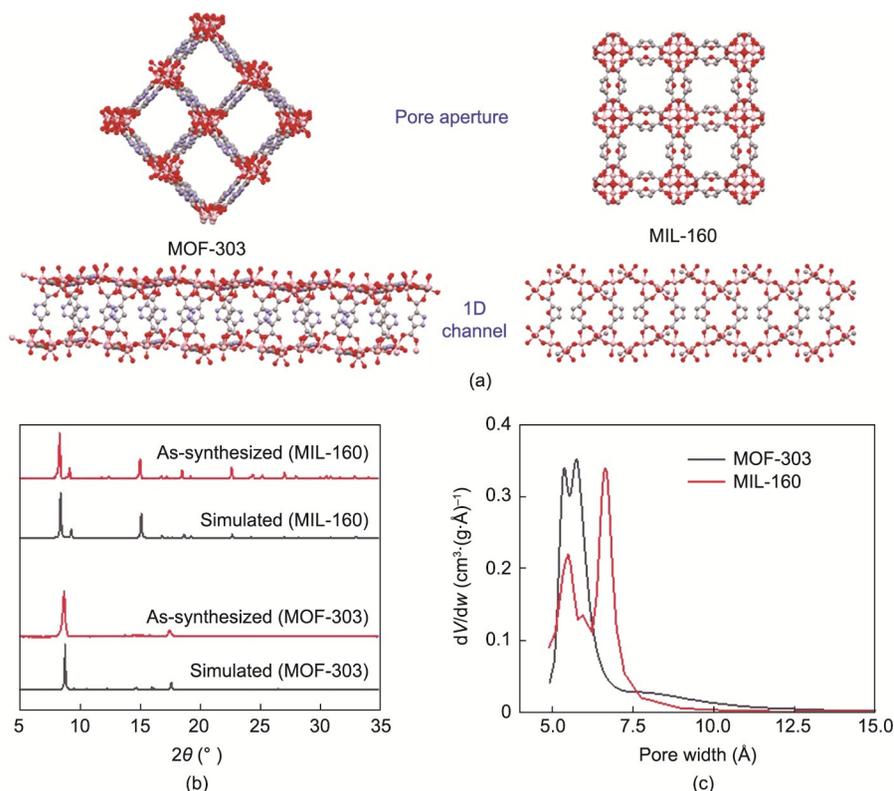


图2. (a) MOF-303和MIL-160的孔径和1D通道。配色方案：红色、灰色、粉色和浅蓝色的球分别代表O、C、Al和N原子。(b) MOF-303和MIL-160的实验和模拟PXRD图样。(c) MOF-303和MIL-160的孔径分布。

径，以及一维通道的高密度N或O原子，促使我们研究它们在天然气净化/提质和从气体混合物回收 C_3H_8 和 C_2H_6 的分离性能。我们在298 K下分别采集了MOF-303和MIL-160对 CH_4 、 C_2H_6 和 C_3H_8 的单组分吸附等温线[图3 (a)和(b)]。MOF-303和MIL-160的 C_3H_8 等温线都表现出I型吸附曲线，在低压下具有非常陡峭的斜率，在20 kPa以下达到饱和，这表明 C_3H_8 分子与框架之间存在很强的相互作用。值得注意的是，在298 K和1 bar时，MOF-303和MIL-160可分别吸附 $4.74 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $5.08 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ 的 C_3H_8 。在与天然气中 C_3H_8 典型分压相关的5 kPa的低压下，相应的吸收量仍然高达 $3.38 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $2.48 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ ，远高于许多报道的MOF，如UTSA-35a (UTSA: 得克萨斯大学圣安东尼奥分校) [40]、FIR-7a-ht (FIR: 福建研究所) [41]和MIL-100 (Fe) [16]，但低于Mg/Fe/Co-MOF-74 (约 $4.1 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$) [17]、0.3Gly@HKUST-1 ($4.22 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$) [42]。这表明MOF-303和MIL-160具有从 CH_4 流中回收低压 C_3H_8 的潜力。如图3 (a)和(b)所示， C_2H_6 的吸附等温线也可以被描述为I型，但与 C_3H_8 相比，其斜率要小得多，这可能是由于 C_2H_6 分子与框架之间的相互作用较弱。在298 K和1 bar下，MOF-303和MIL-160的 C_2H_6 吸收量

分别高达 $4.96 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $4.65 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ 。在相对较低的压力 (10 kPa) 下，该值分别为 $1.59 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $1.55 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ ，分别优于许多报道的MOF，如ZnSDB (H_2SDB : 4,4'-磺酰二苯甲酸) [43]、MIL-142A [44]和多孔配位网络(PCN)-224 [45]，除了Mg/Fe/Co-MOF-74 (约 $3.2 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$) [17,46]、 $Co_2V-bdc-tpt$ (bdc: 对苯二甲酸酯; tpt: 2,4,6-三(4-吡啶)-1,3,5-三嗪; 约 $2.3 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$) [47]和Ni(TMBDC)(DABCO) $_{0.5}$ (约 $2.93 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$) [23]。这进一步证实了这两个MOF是很有希望同时从天然气中捕获 C_3H_8 和 C_2H_6 的候选材料。相反，MOF-303和MIL-160对于 CH_4 的平衡吸收能力相对较低，分别为 $0.86 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $0.94 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ ，等温线几乎是直线，这表明这两种框架对 CH_4 分子的亲和力较弱。

为了量化框架与三种碳氢化合物之间的相互作用的程度，计算了 CH_4 、 C_2H_6 和 C_3H_8 的等效吸附热 (Q_{st}) (附录A中的图S6和图S7)。MOF-303的零覆盖率 Q_{st} 按以下顺序排列： C_3H_8 ($34 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) > C_2H_6 ($24 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) > CH_4 ($19 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)，这与吸附量的顺序一致。同样地，对于MIL-160， Q_{st} 值遵循相同的顺序： C_3H_8 ($35 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) > C_2H_6 ($28 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) > CH_4 ($19 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)。这三种气体的明显差异可能是由于它们的极化率和分子大小的不同所致。对于 C_3H_8 ，

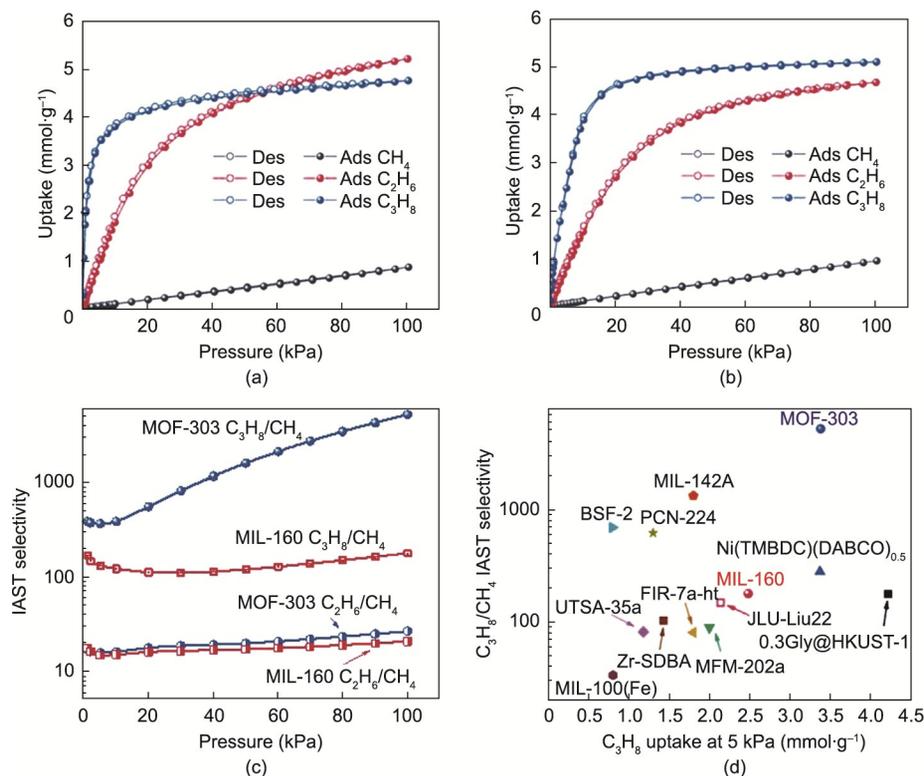


图3. C_3H_8 、 C_2H_6 和 CH_4 在298 K下在MOF-303 (a)和MIL-160 (b)下的吸附(Ads)-解吸(Des)等温线。(c)在298 K时MOF-303和MIL-160对 C_3H_8/CH_4 (5:85, V/V)和 C_2H_6/CH_4 (10:85, V/V)的IAST选择性。(d)在298 K和5 kPa下, MOF-303、MIL-160以及之前报道的性能最好的MOF对 C_3H_8 的IAST选择性和吸附量的比较 (JLU: 吉林大学; MFM: 曼彻斯特框架材料; H_2SDBA : 4,4'-磺酰二苯甲酸)。

其极化率 ($6.3 \times 10^{-24} \text{ cm}^3$) 是三种气体中最高的, 而且其分子尺寸最大, 接近两个MOF的孔径, 保证了在其吸附时可以与框架形成相当强的氢键。相比之下, CH_4 具有相对较低的极化率 ($2.6 \times 10^{-24} \text{ cm}^3$), 分子尺寸要小得多, 导致与孔隙表面接触不足, 相互作用也要弱得多。MOF-303和MIL-160对 CH_4 、 C_2H_6 和 C_3H_8 的 Q_{st} 和吸附容量存在明显差异, 因此是从天然气中回收 C_2H_6 和 C_3H_8 的理想吸附剂。为了更准确地评价两种MOF在混合气体条件下的分离性能, 我们计算了室温 (298 K) 下 C_3H_8/CH_4 (5:85, V/V)和 C_2H_6/CH_4 (10:85, V/V)的IAST选择性。如图3 (c)所示, 对于MOF-303, 在100 kPa下 C_3H_8/CH_4 (5:85, V/V)的选择性达到5114, 据我们所知, 这创造了一个新的纪录。此外, 对 C_2H_6/CH_4 (10:85, V/V)的选择性高达26, 超过了许多报道的MOF (图S7)。与MOF-303相比, MIL-160具有相似的 C_2H_6/CH_4 (10:85, V/V)选择性 (20), 但 C_3H_8/CH_4 (5:85, V/V)选择性 (174) 值要低得多, 主要归因于在低压下 C_3H_8 的吸收量较低和 CH_4 的吸附量略大。

作为比较, 图3 (d)和附录A中的图S8列出了MOF-303、MIL-160和一些具有代表性的MOF的 C_3H_8 和 C_2H_6 吸附能力及 C_3H_8/CH_4 和 C_2H_6/CH_4 的选择性。其中, MOF-303 (5114)的 C_3H_8/CH_4 选择性是迄今为止报道的最高值,

明显高于性能最好的MOF, 包括Ni(TMBDC)(DABCO)_{0.5}、BSF-2和MIL-142A。此外, C_3H_8 吸收量 ($3.38 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$) 与Ni(TMBDC)(DABCO)_{0.5} ($3.37 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$)相当, 并超过了其他MOF, 如UTSA-35a、曼彻斯特框架材料 (MFM) -202a [48]、Zr-SDBA (H_2SDBA : 4,4'-磺酰二苯甲酸) [49]和MIL-142A。对于 C_2H_6/CH_4 , 如图S7所示, MOF-303也以更高的选择性 (26)和吸收能力 ($1.59 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$), 优于大多数其他MOF, 如BSF-2、ZnSDB和UTSA-35a, 但低于Ni(TMBDC)(DABCO)_{0.5}和Mg/Co/Fe-MOF-74 [17,46]。超高的选择性以及在100 kPa和低压 (5 kPa或10 kPa)条件下对 C_3H_8 和 C_2H_6 的吸附量大表明, MOF-303在天然气提质中具有很大的应用前景。MIL-160的吸收量和选择性均略低于MOF-303, 这可能与MIL-160的孔隙尺寸较大、杂原子密度较低有关。无论如何, MIL-160仍然比列出的大多数MOF具有更高的吸收和选择性。值得注意的是, 虽然MgMOF-74和Ni(TMBDC)(DABCO)_{0.5}在吸附量和选择性方面对 C_2H_6 的回收似乎更有前景 (图S8), 但前者的抗湿性较低, 后者由昂贵的配体 (TMBDC)组成。相比之下, MOF-303和MIL-160都具有较高的热稳定性和湿稳定性。为了进一步确认其优异的水热稳定性, 我们收集了样品在不同条件下 (包括暴露

于潮湿环境下一个月) 处理后的PXRD图样。如附录A中的图S9至图S12所示, 与合成样品的结果相比, 不同处理后样品的PXRD图样没有显著差异, 证实了两种材料具有良好的水热稳定性。在成本上, MOF-303和MIL-160的配体都很廉价, 而且MOF在温和的条件下很容易合成。此外, 为了评估放大能力, 我们以5 g为单位合成了两个MOF样本。于玻璃瓶中将配体、铝盐、水和氢氧化钠的混合物在100 °C下不断搅拌12 h, 可得到高质量的粉末产品, 收率高于90% (附录A中的图S13至图S18)。MOF-303和MIL-160的高水分稳定性、低成本、易放大能力, 进一步证实了其在工业分离技术中应用的可行性。

3.3. 密度泛函理论分析

为了解MOF-303和MIL-160的气体吸附行为和机理, 我们对这两种结构进行了DFT计算。如图4(a)~(c)所示, 处于主要结合位置的三个客体分子在MOF-303孔隙中占据了相似的位点。结合能计算显示, 在靠近MOF连接体附近的主要结合位点上, 结合强度顺序为 C_3H_8 ($60.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) > C_2H_6 ($47.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) > CH_4 ($30.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)。这一结果与MOF-303在低压下的实验吸收趋势一致。三个气体分子的诱导电荷密度[图4(d)~(f)]显示了客体分子与N原子之间的电荷重排最多, 证实了N原子是MOF-303中最强的结合位点。如图4(c)和(f)所示, 与 C_2H_6 和 CH_4 相比, C_3H_8 的结合能和诱导电荷密度最高, 这可能是由于其具有更长的C3链、更大的动力学直径和更多的C-H臂, 从而使它能够与多个连接体更紧密地相互作用, 并形成多个更强的氢键。MIL-160的电荷重排如附录A中的

图S19所示。这三个客体分子都倾向于在连接体附近结合, 并主要通过C-H键与咪唑环和羧基上的O原子相互作用。不同于它们在MOF-303中的结合位点[图S19(d)~(e)], CH_4 和 C_2H_6 分子与孔隙一侧的连接体紧密结合。这可能是由于MIL-160的孔径更大[图2(c)]。另一方面, 由于 C_3H_8 较大, 在孔隙中占据更中心的位置, 并与三个不同侧面的连接体相互作用。MIL-160的结合能计算结果与MOF-303的趋势相同, 在主要结合位点上的结合能从大到小依次为 C_3H_8 ($65.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) > C_2H_6 ($55.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) > CH_4 ($34.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) [图S19(a)~(c)], 与实验观察结果一致。

3.4. 突破实验、吸附剂再生和可回收性试验

为了进一步评价MOF-303和MIL-160的实际分离潜力, 在298 K下对三元($CH_4/C_2H_6/C_3H_8$, 85:10:5, *V/V/V*)气体混合物进行了动态突破实验。对于MOF-303的突破曲线, 如图5(a)所示, CH_4 在 $15 \text{ min} \cdot \text{g}^{-1}$ 内首先洗脱出来, 其次是 C_2H_6 和 C_3H_8 , 突破时间分别为 $120 \text{ min} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $760 \text{ min} \cdot \text{g}^{-1}$, 分别与静态容量和等效热的顺序相吻合。这三种气体的不同突破时间证实了MOF-303可以通过单独回收 C_3H_8 和 C_2H_6 实现高效的天然气提质(如附录A中的图S20所示)。MIL-160的突破曲线与MOF-303相似, 但 C_3H_8 的突破时间要短得多($388 \text{ min} \cdot \text{g}^{-1}$), 如图5(b)所示, 这与MIL-160在5 kPa对 C_3H_8 的静态吸附能力较低相一致。为了评价MOF-303和MIL-160的再生性能, 在333 K的动态 N_2 流动条件下进行了解吸。如图5(c)所示, 在MOF-303的解吸过程中, CH_4 、 C_2H_6 和 C_3H_8 可分

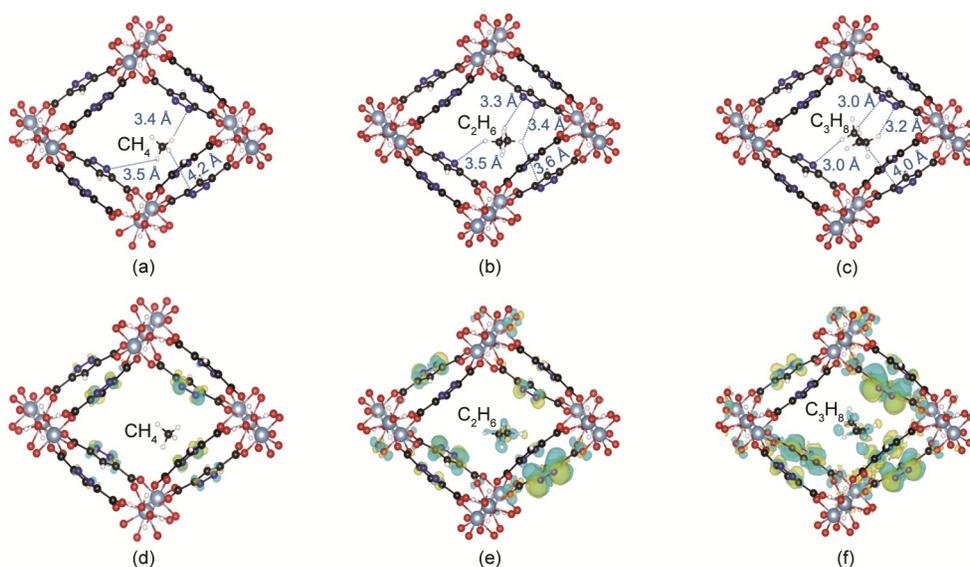


图4. MOF-303的单元, 用于结合能计算。 CH_4 (a)、 C_2H_6 (b)和 C_3H_8 (c)的结果显示它们的主要结合位点(配色方案: 银色、红色、黑色、蓝色和白色的球代表Al、O、C、N和H)。 CH_4 (d)、 C_2H_6 (e)和 C_3H_8 (f)的诱导电荷密度(等电位为 $0.001 \text{ e} \cdot \text{Å}^{-3}$)。蓝色高光区域代表电荷耗尽, 黄色区域代表客体分子占据结合位点后电荷增加。

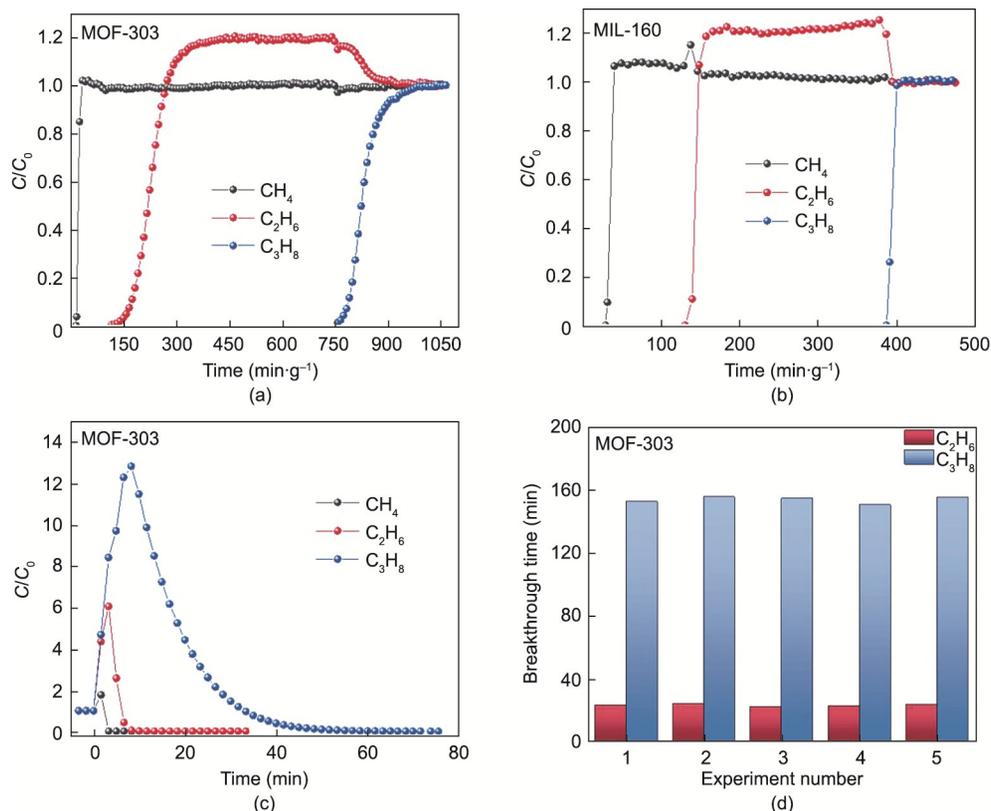


图5. MOF-303 (a) 和 MIL-160 (b) 在 298 K 时的三元突破曲线 (CH₄/C₂H₆/C₃H₈, 85:10:5, $V/V/V$); (c) MOF-303 填充柱在 333 K、5 mL·min⁻¹ N₂ 流量下的解吸曲线; (d) MOF-303 在连续 5 个突破实验周期 (298 K 和 100 kPa) 中的 C₃H₈ 和 C₂H₆ 突破时间。

别在 4 min、12 min 和 50 min 内被完全去除, 说明 MOF-303 柱在温和条件下可以完全再生。最后, 连续进行了 5 次突破测量, 以评价 MOF-303 和 MIL-160 的回收性能。如图 5 (d) 和附录 A 中的图 S21 所示, C₃H₈ 和 C₂H₆ 的突破时间几乎不变, 表明两种吸附剂都具有良好的可回收性。

4. 结论

综上所述, 我们研究了两种高度稳定的铝基 MOF, 即 MOF-303 和 MIL-160, 用于从天然气中高效地分离和回收 C₂H₆ 和 C₃H₈。一维开放通道中的较大比表面积、合适的孔径和高密度的 N 或 O 原子, 协同增强了框架对 C₃H₈ 和 C₂H₆ 的亲合力, 从而产生了较大的吸收能力和优良的选择性。特别是对于 MOF-303, 在 298 K 和 5 kPa 条件下, 对 C₃H₈ 的吸收量高达 3.38 mmol·g⁻¹ 以及对 C₃H₈/CH₄ (5:85, V/V) 的 IAST 选择性达到创纪录的 5114。MOF-303 也对 C₂H₆ (在 10 kPa 时) 具有较高的吸附能力和对 C₂H₆/CH₄ (10:85, V/V) 的高选择性, 其值分别高达 1.59 mmol·g⁻¹ 和 26。DFT 计算验证了 C₃H₈ (或 C₂H₆) 分子和连接体上的杂原子之间的强亲和力产生了对 C₃H₈ 和 C₂H₆

的高负载能力和高选择性。为探讨利用 MOF-303 和 MIL-160 对天然气提质以及回收 C₃H₈ 和 C₂H₆ 的潜力, 我们对这两种 MOF 进行了进一步的实验, 包括水热稳定性和放大能力试验, 以及突破实验。稳定性试验显示了它们具有优异的耐湿能力。通过 5 g 规模的定量合成验证了其放大能力。最后, 三元突破实验和可回收性试验进一步证实了 MOF-303 和 MIL-160 作为高效分离 C₃H₈/C₂H₆/CH₄ 的先进吸附剂的巨大潜力。

致谢

感谢美国能源部科学办公室基础能源科学办公室 (DESC0019902) 对这项工作的部分支持。威士凯、彭俊杰和王浩感谢国家自然科学基金 (21908069 和 21901166)、广东省自然科学基金 (2019A1515010692) 和深圳市科技计划 (JCYJ20190809145615620 和 RCYX20200714114539243) 的资助。

Compliance with ethics guidelines

Shikai Xian, Junjie Peng, Haardik Pandey, Timo

Thonhauser, Hao Wang, and Jing Li 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.2022.07.017>.

References

- He Y, Zhou W, Qian G, Chen B. Methane storage in metal–organic frameworks. *Chem Soc Rev* 2014;43(16):5657–78.
- Sholl DS, Lively RP. Seven chemical separations to change the world. *Nature* 2016;532(7600):435–7. Corrected in: *Nature* 2016;533(7603):316.
- Baker RW, Lokhandwala K. Natural gas processing with membranes: an overview. *Ind Eng Chem Res* 2008;47(7):2109–21.
- Mason JA, Veenstra M, Long JR. Evaluating metal–organic frameworks for natural gas storage. *Chem Sci* 2014;5(1):32–51.
- Estupiñan Perez L, Avila AM, Sawada JA, Rajendran A, Kuznicki SM. Process optimization-based adsorbent selection for ethane recovery from gas residue. *Separ Purif Tech* 2016;168:19–31.
- Plonka AM, Chen X, Wang H, Krishna R, Dong X, Banerjee D, et al. Light hydrocarbon adsorption mechanisms in two calcium-based microporous metal organic frameworks. *Chem Mater* 2016;28(6):1636–46.
- Li L, Wang X, Liang J, Huang Y, Li H, Lin Z, et al. Water-stable anionic metal–organic framework for highly selective separation of methane from natural gas and pyrolysis gas. *ACS Appl Mater Interfaces* 2016;8(15):9777–81.
- Ruthven DM. Past progress and future challenges in adsorption research. *Ind Eng Chem Res* 2000;39(7):2127–31.
- Liang W, Xiao H, Lv D, Xiao J, Li Z. Novel asphalt-based carbon adsorbents with super-high adsorption capacity and excellent selectivity for separation of light hydrocarbons. *Separ Purif Tech* 2018;190:60–7.
- Zhao X, Wang Y, Li DS, Bu X, Feng P. Metal–organic frameworks for separation. *Adv Mater* 2018;30(37):1705189.
- Cui WG, Hu TL, Bu XH. Metal–organic framework materials for the separation and purification of light hydrocarbons. *Adv Mater* 2020;32(3):1806445.
- Zhai QG, Bu X, Zhao X, Li DS, Feng P. Pore space partition in metal–organic frameworks. *Acc Chem Res* 2017;50(2):407–17.
- Yang SQ, Sun FZ, Krishna R, Zhang Q, Zhou L, Zhang YH, et al. Propane-trapping ultramicroporous metal–organic framework in the low-pressure area toward the purification of propylene. *ACS Appl Mater Interfaces* 2021;13(30):35990–6.
- Yu MH, Space B, Franz D, Zhou W, He C, Li L, et al. Enhanced gas uptake in a microporous metal–organic framework via a sorbate induced-fit mechanism. *J Am Chem Soc* 2019;141(44):17703–12.
- Zhang Y, Yang L, Wang L, Cui X, Xing H. Pillar iodination in functional boron cage hybrid supramolecular frameworks for high performance separation of light hydrocarbons. *J Mater Chem A* 2019;7(48):27560–6.
- Yuan B, 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. *Chem Eng J* 2019;355:679–86.
- He Y, Krishna R, Chen B. Metal–organic frameworks with potential for energy-efficient adsorptive separation of light hydrocarbons. *Energy Environ Sci* 2012;5(10):9107–20.
- Wu Y, Sun Y, Xiao J, Wang X, Li Z. Glycine-modified HKUST-1 with simultaneously enhanced moisture stability and improved adsorption for light hydrocarbons separation. *ACS Sustain Chem Eng* 2019;7(1):1557–63.
- DeCoste JB, Peterson GW, Schindler BJ, Killips KL, Browe MA, Mahle JJ. The effect of water adsorption on the structure of the carboxylate containing metal–organic frameworks Cu-BTC, Mg-MOF-74, and UiO-66. *J Mater Chem A* 2013;1(38):11922–32.
- Xian S, Peng J, Zhang Z, Xia Q, Wang H, Li Z. Highly enhanced and weakened adsorption properties of two MOFs by water vapor for separation of CO₂/CH₄ and CO₂/N₂ binary mixtures. *Chem Eng J* 2015;270:385–92.
- Xian S, Wu Y, Wu J, Wang X, Xiao J. Enhanced dynamic CO₂ adsorption capacity and CO₂/CH₄ selectivity on polyethylenimine-impregnated UiO-66. *Ind Eng Chem Res* 2015;54(44):11151–8.
- Wang S, Serre C. Toward green production of water-stable metal–organic frameworks based on high-valence metals with low toxicities. *ACS Sustain Chem Eng* 2019;7(14):11911–27.
- Wu Y, Liu Z, Peng J, Wang X, Zhou 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. *ACS Appl Mater Interfaces* 2020;12(46):51499–505.
- Silva P, Vilela SMF, Tomé JPC, Almeida Paz FA. Multifunctional metal–organic frameworks: from academia to industrial applications. *Chem Soc Rev* 2015;44(19):6774–803.
- Czaja A, Leung E, Trukhan N, Müller U. Industrial MOF synthesis. In: Farrusseng D, editor. *Metal–organic frameworks: applications from catalysis to gas storage*. Weinheim: Wiley-VCH Verlag & Co. KGaA; 2011.
- Ye Y, Xian S, Cui H, Tan K, Gong L, Liang B, et al. Metal–organic framework based hydrogen-bonding nanotrap for efficient acetylene storage and separation. *J Am Chem Soc* 2022;144(4):1681–9.
- Yang L, Qian S, Wang X, Cui X, Chen B, Xing H. Energy-efficient separation alternatives: metal–organic frameworks and membranes for hydrocarbon separation. *Chem Soc Rev* 2020;49(15):5359–406.
- Devic T, Serre C. High valence 3p and transition metal based MOFs. *Chem Soc Rev* 2014;43(16):6097–115.
- Yuan S, Qin JS, Lollar CT, Zhou HC. Stable metal–organic frameworks with group 4 metals: current status and trends. *ACS Cent Sci* 2018;4(4):440–50.
- Yang H, Peng F, Hong AN, Wang Y, Bu X, Feng P. Ultrastable high-connected chromium metal–organic frameworks. *J Am Chem Soc* 2021;143(36):14470–4.
- He T, Kong XJ, Li JR. Chemically stable metal–organic frameworks: rational construction and application expansion. *Acc Chem Res* 2021;54(15):3083–94.
- Kong XJ, Li JR. An overview of metal–organic frameworks for green chemical engineering. *Engineering* 2021;7(8):1115–39.
- Fathieh F, Kalmutzki MJ, Kapustin EA, Waller PJ, Yang J, Yaghi OM. Practical water production from desert air. *Sci Adv* 2018;4(6):eaat3198.
- Kresse G, Furthmüller J. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Phys Rev B* 1996;54(16):11169–86.
- Kresse G, Joubert D. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. *Phys Rev B* 1999;59(3):1758–75.
- Berland K, Cooper VR, Lee K, Schröder E, Thonhauser T, Hyldgaard P, et al. Van der Waals forces in density functional theory: a review of the vdW-DF method. *Rep Prog Phys* 2015;78(6):066501.
- Langreth DC, Lundqvist BI, Chakarova-Käck SD, Cooper VR, Dion M, Hyldgaard P, et al. A density functional for sparse matter. *J Phys Condens Matter* 2009;21(8):084203.
- Thonhauser T, Cooper VR, Li S, Puzder A, Hyldgaard P, Langreth DC. Van der Waals density functional: self-consistent potential and the nature of the van der Waals bond. *Phys Rev B* 2007;76(12):125112.
- Thonhauser T, Zuluaga S, Arter CA, Berland K, Schröder E, Hyldgaard P. Spin signature of nonlocal correlation binding in metal–organic frameworks. *Phys Rev Lett* 2015;115(13):136402.
- He Y, Zhang Z, Xiang S, Fronczek FR, Krishna R, Chen B. A robust doubly interpenetrated metal–organic framework constructed from a novel aromatic tricarboxylate for highly selective separation of small hydrocarbons. *Chem Commun* 2012;48(52):6493–5.
- He YP, Tan YX, Zhang J. Tuning a layer to a pillared-layer metal–organic framework for adsorption and separation of light hydrocarbons. *Chem Commun* 2013;49(96):11323–5.
- Hong AN, Yang H, Li T, Wang Y, Wang Y, Jia X, et al. Pore-space partition and optimization for propane-selective high-performance propane/propylene separation. *ACS Appl Mater Interfaces* 2021;13(44):52160–6.
- Tang FS, Lin RB, Lin RG, Zhao JCG, Chen B. Separation of C₂ hydrocarbons from methane in a microporous metal–organic framework. *J Solid State Chem* 2018;258:346–50.
- Yuan Y, Wu H, Xu Y, Lv D, Tu S, Wu Y, et al. Selective extraction of methane from C₁/C₂/C₃ on moisture-resistant MIL-142A with interpenetrated networks. *Chem Eng J* 2020;395:125057.
- Shi R, Lv D, Chen Y, Wu H, Liu B, Xia Q, et al. Highly selective adsorption separation of light hydrocarbons with a porphyrinic zirconium metal–organic framework PCN-224. *Separ Purif Tech* 2018;207:262–8.
- 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.
- Yang H, Wang Y, Krishna R, Jia X, Wang Y, Hong AN, et al. Pore-space-

- partition-enabled exceptional ethane uptake and ethane-selective ethane – ethylene separation. *J Am Chem Soc* 2020;142(5):2222–7.
- [48] Gao S, Morris CG, Lu Z, Yan Y, Godfrey HGW, Murray C, et al. Selective hysteretic sorption of light hydrocarbons in a flexible metal–organic framework material. *Chem Mater* 2016;28(7):2331–40.
- [49] Gu J, Sun X, Kan L, Qiao J, Li G, Liu Y. Structural regulation and light hydrocarbon adsorption/separation of three zirconium–organic frameworks based on different V-shaped ligands. *ACS Appl Mater Interfaces* 2021;13(35):41680–7.