



Research
Materials for Molecular Separations—Article

客体溶剂导向策略构筑异构金属有机框架材料实现二氧化碳和甲烷的动力学分离

赖丹^{a, #}, 陈富强^{a, #}, 郭立东^a, 陈俐吭^a, 陈洁^a, 杨启炜^{a, b}, 张治国^{a, b}, 杨亦文^{a, b}, 任其龙^{a, b}, 鲍宗必^{a, b, *}

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

^b Institute of Zhejiang University–Quzhou, Quzhou 324000, China

ARTICLE INFO

Article history:

Received 24 August 2021

Revised 10 January 2022

Accepted 20 March 2022

Available online 20 February 2023

关键词

客体溶剂导向策略

金属有机框架

二氧化碳

甲烷

动力学分离

摘要

利用吸附分离技术实现二氧化碳和甲烷的分离是提高天然气品质的一种有效手段。然而,基于热力学分离的吸附剂对二氧化碳往往表现出很强的亲和力,因此再生过程会产生巨大的能耗。相较而言,尽管精准调控吸附剂孔径以实现吸附质扩散速率的显著差异仍具有巨大挑战,动力学分离技术仍是变压吸附(PSA)过程的首选。本文报道了一种用于在亚埃尺度精准调控吸附剂孔径的客体溶剂导向策略,实现了二氧化碳和甲烷的高效动力学分离。基于4,4-(六氟异丙基亚甲基)-双(苯甲酸)和双核铜的轮桨型结构单元,我们构筑了一系列异构的金属有机框架材料。结果表明,得益于周期性扩张和收缩的孔道以及理想的孔径尺寸,CuFMOF·CH₃OH(CuFMOF-c)能够有效地捕获二氧化碳并阻碍甲烷的扩散,从而表现出优异的动力学分离性能,其具有极高的动力学选择性(273.5)和平衡-动力学综合选择性(64.2)。分子动力学(MD)模拟阐明了分离机制,固定床穿透实验验证了材料优异的动力学分离性能。

© 2023 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

天然气主要由甲烷(CH₄)组成,在未来几十年将占全球能源需求的四分之一[1–3]。然而,低品质天然气中的CH₄浓度较低,与二氧化碳(CO₂)浓度基本相当,无法满足工业应用的需求[4–6]。因此,在运输过程中,必须去除CO₂以提高燃烧效率并防止设备和管道腐蚀[7–13]。目前,成熟的CO₂去除工业技术是胺吸收法,但由于其需要巨大的能量投入进行吸收剂再生,并且容易受氧化和热降解的影响,因此成本昂贵[14–17]。

基于吸附剂的吸附分离技术已被提出作为一种备选技

术,其吸附剂再生能耗较低、效率较高且操作更为便捷[18–30]。然而,尽管很多吸附剂表现出卓越的热力学选择性[31–34],但是多孔吸附剂如沸石和氨基功能化的硅胶材料仍然显示出较高的CO₂吸附焓。相反,如果吸附剂具有亲水性且表现出显著的动力学选择性,基于扩散速率差异的动力学分离方式更为优选。例如,碳分子筛可以基于动力学分离来净化天然气,其CO₂的吸附热仅为10.9 kJ·mol⁻¹[35,36]。然而,通过碳化工艺来精确控制碳吸附剂的微孔结构以调控CO₂/CH₄的动力学选择性仍然具有挑战性[37–39]。

多功能金属有机框架(MOF)材料由于其结构多样

* Corresponding author.

E-mail address: baozb@zju.edu.cn (Z. Bao).

These authors contributed equally to this work.

性和可调孔径的特性，可被视为满足动力学分离严格前提的理想多孔吸附剂[40–54]。例如，Lee等[55]在同构的锌柱撑轮桨型MOFs中通过控制孔径和晶体的晶面形态，成功实现了丙烯/丙烷的高效动力学分离。类似地，Lyndon等[56]提出了一种混合配体策略，用于精准调控具有柔性特征的孔道（直径约3 Å），以促进乙烯的动力学扩散。最近，Kitagawa团队[57]报道了一种铜（Cu）基MOF，其中框架结构内的分子翻转运动提供了动力学门控功能，可实现氧/氩和乙烯/乙烷的高效分离。然而，迄今为止，鲜有研究致力于构建用于CO₂/CH₄的动力学分离的MOFs，这在一定程度上是因为制备具有亚埃级精度的孔道具有挑战性，同时也因为CO₂（3.3 Å）和CH₄（3.8 Å）的动力学直径非常接近。

本文中，基于Cu(hfipbb) (H₂hfipbb)_{0.5} [简称为CuFMOF-a，其中，H₂hfipbb为4,4'-（六氟异丙基亚甲基）双（苯甲酸）] MOFs材料，我们报道了一种溶剂导向的微孔调控策略，并应用于CO₂/CH₄的动力学分离。CuFMOF-a具有周期性扩张和收缩的孔隙结构，瓶颈尺寸为3.2 Å × 3.5 Å，阻碍了CH₄的扩散。它的衍生物CuFMOF·CH₃OH（简称CuFMOF-c）具有类似的孔表面且孔隙尺寸增加了0.2 Å，促进了CO₂的扩散并且仍能有效阻碍CH₄的扩散，实现了创纪录的CO₂/CH₄动力学分离选择性。CuFMOF·DMF（简称CuFMOF-b；DMF：N,N-二甲基甲酰胺）的孔隙尺寸进一步增加了0.2 Å，进一步促进了CO₂和CH₄的扩散，却减弱了CO₂/CH₄的动力学分离性能。此外，CuFMOF-c表现出适中的CO₂/CH₄的热力学分离选择性；因此，协同的平衡-动力学效应增强了CO₂/CH₄气体混合物的高效分离。巨正则蒙特卡洛（GC-MC）和分子动力学（MD）模拟进一步证明了孔隙尺寸调控对于动力学分离的关键作用。

2. 实验

2.1. 实验原料

有机配体4,4'-（六氟异丙基亚甲基）-双（苯甲酸）（H₂hfipbb，98%纯度）购置于TCI公司（中国）。氯化铜二水合物（CuCl₂·2H₂O，99.99%纯度）和硝酸铜三水合物（CuNO₃·3H₂O，99%纯度）分别从阿拉丁公司（中国）和麦克林公司（中国）购得。二氧化碳（99.999%）、甲烷（99.999%）、氩气（99.999%）以及混合气体CH₄/CO₂（50/50，体积比）均由金工有限公司（中国）定制。所有化学品均从商业渠道获得，并未经进一步纯化，直接使用。

2.2. CuFMOF-a的制备

CuFMOF-a的合成遵循Li等[58]之前报道的方法。过量的H₂hfipbb（729 mg，1.86 mmol）与Cu(NO₃)₂·3H₂O（145 mg，0.60 mmol）和30 mL去离子水在150 °C下加热12 h，得到蓝色柱状晶体。冷却至室温后，将产物用N,N-二甲基甲酰胺（DMF）洗涤，以去除多余的H₂hfipbb；然后用去离子水洗涤，最后在空气中干燥。

2.3. CuFMOF-b的制备

将H₂hfipbb（235.4 mg，0.6 mmol）和Cu(NO₃)₂·3H₂O（145 mg，0.60 mmol）溶解在DMF（36 mL）和去离子水（12 mL）的混合溶液中。将溶液在65 °C的高压反应釜中加热48 h，以得到蓝色晶体。产品用DMF（30 mL）洗涤三次，然后用甲醇（30 mL）洗涤三次，最后在室温下干燥。

2.4. CuFMOF-c的制备

将H₂hfipbb（117.7 mg，0.3 mmol）和CuCl₂·2H₂O（51.2 mg，0.3 mmol）溶解在DMF（14 mL）和甲醇（14 mL）的混合溶液中，并添加0.1 mol·L⁻¹的HCl溶液（0.7 mL）以酸化溶液。将溶液在80 °C的高压反应釜加热24 h，以得到蓝色花瓣状晶体。产品用DMF（30 mL）洗涤三次，然后用甲醇（30 mL）洗涤三次，最后在室温下干燥。

2.5. 气体吸附测试

为了去除材料中的客体溶剂分子，将CuFMOF-c样品（约300 mg）在气体吸附测试前在120 °C下真空脱气处理24 h。CO₂和CH₄吸附等温线使用Micromeritics ASAP 2460仪器（Micromeritics Instrument Corp.，美国）进行测量。CuFMOF·CH₃OH和CuFMOF的Brunauer-Emmett-Teller（BET）比表面积通过在195 K下进行CO₂吸附-脱附等温线测定后进行计算。

2.6. 吸附动力学测试

吸附动力学曲线是在智能重量分析仪（IGA001，英国Hiden公司）上测量的，该仪器采用重量分析技术，在不同操作条件下准确测量了气体吸附作为时间函数的瞬时吸附量。每次测试中，约使用120 mg的MOF样品，将其装填到样品篮中，然后在进行动态气体吸附测量之前在393 K下抽真空脱气处理8 h。吸附动力学测试是通过在给定温度下在100 mbar（1 mbar=100 Pa）条件下测量质量变化来进行的，通过在样品室中引入目标气体，将压力从0 mbar升至100 mbar，升压速率为200 mbar·min⁻¹。吸附动力学数据在不同温度（从278 K到318 K）下收集。每

次测试后，将样品室重新填充气体至 1000 mbar，并且替换新样品以进行下一次测试。实验中所使用的气体（CH₄、CO₂和He）均为超高纯度气体（99.999%）。

2.7. 固定床穿透及脱附实验

CO₂/CH₄（50/50，体积比）混合气体的固定床穿透实验在流速约 2.5 mL·min⁻¹（298 K, 1.01 bar）下进行。将活化后的 MOF 颗粒（CuFMOF-a, 1.317 g; CuFMOF-b, 1.053 g; CuFMOF-c, 1.172 g）装入直径为 4.6 mm、长度为 100 mm 的不锈钢柱中，在氮（N₂）气氛下进行进一步活化。在每次穿透实验结束后，在 298 K 条件下，将 20 mL·min⁻¹ 的氮气流通过不锈钢柱中进行 30 min 的活化再生。基于质量平衡，可以确定气体吸附容量如下：

$$q_i = \frac{C_i V}{22.4 \times m} \times \int_0^t \left(1 - \frac{F}{F_0}\right) dt \quad (1)$$

式中， q_i 是气体 i 的平衡吸附容量（mmol·g⁻¹）； C_i 是进料气体浓度； V 是体积进料流速（mL·min⁻¹）； t 是吸附时间（min）； F_0 和 F 分别是入口和出口气体的摩尔流速； m 是吸附剂的质量（g）。

2.8. 密度泛函理论计算

本文使用 Materials Studio 的 CASTEP 模块进行了第一性原理密度泛函理论（DFT）计算。对于所有的结构几何优化计算，采用了 Vanderbilt 型超软赝势和 Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) 交换相关的广义梯度近似（GGA）。截断能量为 544 eV，3×3×2 k 点网格足以使总能在每原子 0.05 MeV 内收敛。优化后的结构与实验确定的配位网络的晶体结构一致。

2.9. 巨正则蒙特卡洛和分子动力学模拟

本文使用巨正则蒙特卡洛（grand canonical Monte Carlo, GCMC）[59] 和分子动力学（molecular dynamics, MD）分别对 CuFMOF-a、CuFMOF-b 和 CuFMOF-c 中的 CO₂ 和 CH₄ 进行吸附和扩散模拟。所有模拟均使用刚性的 MOF 结构，在室温下进行。所有模拟均采用了 2×2×2 的晶体学单胞。假设 MOF 是刚性的，极大地减少了为这些模拟定义原子间势能的复杂性，同时提高了计算效率。甲烷被建模为球形 Lennard-Jones (LJ) 粒子[60]，而二氧化碳则基于 EPM2 模型[61]被建模为刚性的三位点分子，并且具有 LJ 势和原子电荷的全原子模型可近似表示 CO₂ 的四极矩。实验吸附等温线（图 S1）与模拟吸附等温线（图 S2）的比较表明，模拟吸附数据略高于实验吸附数据。然而，在理想情况下，由于存在单元缺陷和其他问题，理论数据将略高于实际数据。因此，这些参数在模拟

二氧化碳和甲烷的吸附方面效果良好，表明使用的参数是合理的。

本文采用 Lorentz-Berthelot 混合规则，对框架原子使用通用力场（UFF）[62] 来计算吸附剂-MOF LJ 交互作用参数。MOF 骨架中的原子电荷是通过使用 Materials Studio 软件包中的 Accelrys DMol3 模块进行色散校正的密度泛函理论（DFT-D）计算来确定的。DFT 计算采用 GGA 和 PBE 以及双数值加极化（DNP）基组进行。计算中包括了半经验的色散校正，以考虑范德瓦尔斯相互作用。几何优化使用了 4.0 Å 的截断半径和 2×2×2 k 点网格，并在计算中使用了精准的收敛容限。我们使用 MD 计算了 CO₂ 的自扩散系数。MD 计算是基于 Nose-Hoover 恒温器 [63] 中进行了 20 ns 的时间尺度进行的，其初始状态是基于 GCMC 结果创建的。自扩散系数的计算基于 Einstein 方程：

$$D_s(c) = \frac{1}{2dN_m} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{d}{dt} \left\langle \sum_{j=1}^{N_m} |r_j(t) - r_j(0)|^2 \right\rangle \quad (2)$$

式中， c 是吸附剂分子的浓度； d 是系统空间的维度； N_m 是系统中分子的数量； $r_j(t)$ 是标记粒子 j 在时间 t 的位移。

3. 结果与讨论

3.1. 材料合成及表征

基于先前报道的方法[58]成功合成了 CuFMOF-a。单晶 X 射线衍射分析表明，通过将羧酸 hfipbb²⁻ 配体连接到六连接节点的顶部位置，进一步扩展得到了 CuFMOF-a 的三维（3D）骨架结构[图 1（a）]。这些材料的 hfipbb²⁻ 配体的每个弯曲形状都呈现螺旋延伸，以连接上下层，构建了一个周期性展开和收缩通道横截面的结构[图 1（b）]。因此，孔道结构为由迭代的笼状空间相互连接的狭窄瓶颈结构。

CuFMOF-a 的孔径尺寸为 3.5 Å，略大于 CO₂ 的动力学直径（3.3 Å）但小于 CH₄ 的动力学直径（3.8 Å）。由于 CuFMOF-a 合成过程中所使用的有机配体在水中的溶解度相当低，因此我们添加了 DMF 以溶解该配体。令人惊讶的是，由此获得了一种新型 MOF 晶体，称为 CuFMOF-b。与母体 CuFMOF-a 的结构不同的是，CuFMOF-b 中的轮桨型铜原子充当四连接节点，连接平面内两个弯曲配体的四个氧原子，而节点的顶部位置连接 DMF 分子，形成了 bc 平面中的单层网络[见图 1（c）、附录 A 中的表 S1]。

有趣的是，CuFMOF-b 的手性孔道由缠绕的左旋螺旋双链形成，而 CuFMOF-a 的手性孔道则由缠绕的右旋螺旋双链形成。值得注意的是，CuFMOF-a 中 V 形构建单元

hfipbb^{2-} 的弯曲角度 (72.8°) 略大于 CuFMOF-b (71.8°), 这是由于铜正方形配位结构中顶部连接基团不同而导致的[图1 (b)、(d)], 因此 CuFMOF-b 具有稍大的瓶颈尺寸, 孔径为 3.9 \AA 。类似地, 通过将水替换为甲醇作为溶剂, 首次制备了具有异构孔表面的另一种 MOF, 命名为 CuFMOF-c [图1 (e)、表 S1]。根据单晶分析结果, 合成得到的 CuFMOF-c 为 $P6cn$ 空间群, 具有由缠绕的左旋螺旋双链形成的异构手性孔道结构, 类似于 CuFMOF-b , 其弯曲角度较小, 瓶颈尺寸缩小到 3.7 \AA [图1 (f)]。这种变化可能源自铜原子轴向位置的不同配位溶剂分子, 从而影响 MOF 层的超分子排列。为进一步证明协同溶剂分子在调控异构孔道结构中的作用, 对活化后的 MOFs 进行了单晶 X 射线衍射测试。结果发现, 在 120°C 真空中活化 24 h 后, 溶剂分子仍然牢固地与铜原子协同配位 (附录 A 中的表 S2)。

通过 195 K 下 CO_2 的吸附-脱附测试表征了材料的超微孔结构, 其吸附曲线呈现典型的微孔特征, 其在相对压力

$0\sim 0.01$ 范围内的吸附量急剧增加 (附录 A 中的图 S3)。值得注意的是, CuFMOF-b 和 CuFMOF-c 在相对压力从 0.7 到 0.8 时等温线急剧上升可能是由于 MOFs 间的颗粒聚集引起的。计算得出 CuFMOF-a 、 CuFMOF-b 和 CuFMOF-c 的 BET 比表面积分别为 $56.4 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $126.4 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $82.6 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 。

3.2. 静态吸附测试及吸附动力学测试

基于材料合适的孔径尺寸及发达的孔隙率, 对 CO_2 和 CH_4 的吸附等温线进行了测试[图2 (a)、附录 A 中的图 S1]。如图2 (a) 所示, CuFMOF-c 在 298 K 和 100 kPa 下表现出最高的 CO_2 吸附量, 为 $0.93 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$, 超过了 CuFMOF ($0.64 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$) 和 CuFMOF-b ($0.80 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$), 与 BET 比表面积的大小顺序一致。此外, 从 CuFMOF-c 到 CuFMOF-a , 其对 CH_4 的吸附量从 $0.58 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ 降至 $0.31 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$, 均低于 CO_2 的吸附量, 表明 CH_4 分子与 MOF 结构之间的亲和性较弱。 CuFMOF-a 、 CuFMOF-b 和 CuFMOF-c 对 CO_2/CH_4 的 Henry 系数选择性分别为 5.0 、 3.2 和 2.9 , 略低于 5A (Sinopec) 沸石 (7.8) [64] 和 BF-CMS (5.2) [35]。通过使

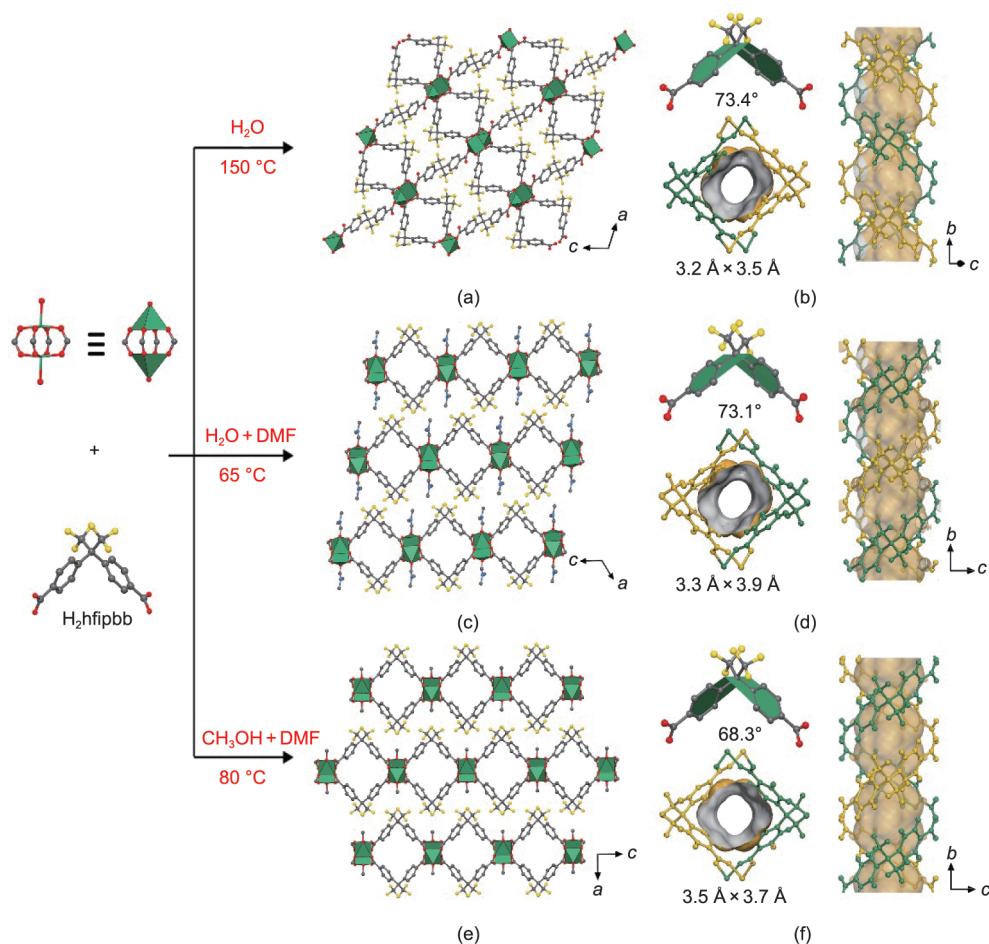


图1. 材料合成过程及结构的示意图。材料沿 b 轴方向的一维孔道: (a) CuFMOF-a ; (c) CuFMOF-b ; (e) CuFMOF-c 。弯曲 hfipbb^{2-} 配体的二面角及 Connolly 表面表示的材料的瓶颈尺寸: (b) CuFMOF-a ; (d) CuFMOF-b ; (f) CuFMOF-c 。为了更清楚阐述材料结构, 结构中氢原子被省略。不同的原子用不同颜色表示: Cu (绿色)、F (黄色)、C (灰色)、O (红色)、N (蓝色)。

用 Clausius-Clapeyron 方程并基于 Langmuir-Freundlich 模型对 278 K、298 K 和 318 K 下收集的单组分吸附等温线进行拟合，计算了等量吸附热 (Q_{st}) (附录 A 中的图 S2、表 S3 至表 S5)。其中，CuFMOF-c 在吸附量接近零覆盖时具有适度的 CO_2 和 CH_4 的 Q_{st} 值，分别为 $21.97 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 和 $17.66 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，表明其易于活化再生并在实际节能应用中具有巨大潜力

精巧的孔道结构使得这些 MOFs 在 CO_2/CH_4 动力学分离方面也具有巨大的应用潜力。为此，在从 278 K 到 318 K 的各种温度下测量了 CH_4 和 CO_2 的吸附量随时间变化的动力学吸附等温线[图 2 (b)、(c) 和附录 A 中的图 S4]。如预期一致，在整个温度范围内，所有 MOFs 对 CO_2 的扩散速率明显快于 CH_4 。在 298 K 和 100 mbar 下， CO_2 在 CuFMOF-b 和 CuFMOF-c 中的吸附在 5 min 内达到平衡 [图 2 (b)]。相比之下，CuFMOF-a 由于其较窄的孔径，在相同条件下直到 30 min 才达到平衡， CO_2 的扩散速率最低。至于 CH_4 的扩散，CuFMOF-b 由于其瓶颈处具有进一步增大的孔径，表现出最快的扩散速率。对于 CuFMOF-a 和 CuFMOF-c 而言，即使在 60 min 后，它们对 CH_4 的吸附量仍未达到平衡状态。因此， CO_2 和 CH_4 在 CuFMOF-c 中的扩散行为差异最大。

为了更好地定量比较扩散速率差异，采用了经典的微

孔扩散模型[65]来量化动力学选择性。通过计算 CO_2 和 CH_4 的扩散时间常数 (D_e/r_c^2)，可以得到动力学选择性 (附录 A 中的表 S6、表 S7)。CuFMOF-a 具有最小的孔径尺寸，在 CO_2 和 CH_4 的吸附动力学上表现出细微的差异。在 298 K 下，CuFMOF-a 中 CO_2 和 CH_4 的扩散时间常数分别为 $0.195 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ 和 $1.215 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ ， CO_2/CH_4 的动力学选择性仅为 16.1，因为不仅 CH_4 在从一个中心笼子通过瓶颈扩散到另一个相邻中心笼子时受到限制，而且由于孔径太窄， CO_2 的扩散也受到限制。具有最大孔径尺寸 CuFMOF-b 对 CO_2/CH_4 的动力学选择性达到 36.1，在 298 K 时 CH_4 的扩散时间常数大幅增加到 $7.31 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ ， CO_2 的扩散时间常数略微增加到 $2.64 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ 。值得注意的是，CuFMOF-c 在 298 K 时的 CO_2 和 CH_4 的扩散时间常数分别为 $1.803 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ 和 $1.795 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ ，从而实现了高达 100.5 的 CO_2/CH_4 动力学选择性。这些结果可以通过狭窄瓶颈的尺寸变化来定性解释，狭窄的瓶颈有助于较小的 CO_2 分子扩散，同时也为较大尺寸的 CH_4 分子的扩散设置了屏障。与 CuFMOF-a 和 CuFMOF-b 相比，CuFMOF-c 中的孔径 (3.7 Å) 是 CO_2 和 CH_4 动力学分离的最佳孔径，其尺寸略小于 CH_4 的动力学直径，使得 CO_2 可以自由扩散且有效抑制了 CH_4 的扩散，从而实现了高 CO_2/CH_4 动力学选择性。这些结果表明，通过溶剂替代进行 MOFs 孔径调控

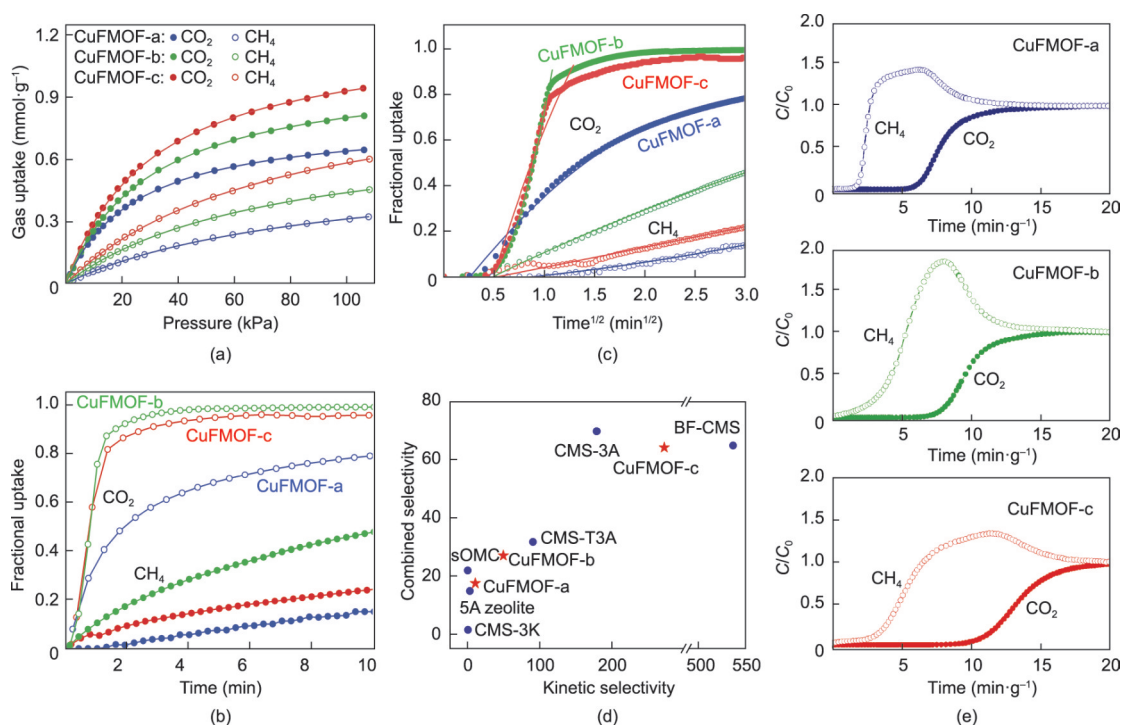


图 2. (a) CuFMOF-a (蓝色)、CuFMOF-c (红色) 和 CuFMOF-b (绿色) 在 298 K 下对 CO_2 和 CH_4 的单组分吸附等温线；实线代表通过朗缪尔方程拟合得到的曲线，实心点和实心圆代表实验数据。(b)、(c) 在不同时间尺度下，CuFMOF-a (蓝色)、CuFMOF-c (红色) 和 CuFMOF-b (绿色) 在 298 K 和 100 mbar 下对 CO_2 和 CH_4 的气体吸附动力学曲线。(d) 不同吸附剂在 CO_2/CH_4 上的性能比较。(e) 在 298 K 和 1 bar 条件下，以 $2.5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 的流速对 CO_2/CH_4 二元混合物 (50/50, V/V) 的固定床穿透曲线。

是一种有前景的实现动力学分离的策略。

值得注意的是，气体扩散速率随着温度降低而逐渐减小， CH_4 的扩散速率受温度影响显著大于 CO_2 。当温度进一步降低至278 K时，在CuFMOF-c上获得了非常高的 CO_2/CH_4 动力学选择性(273.5)，明显高于其他报道的动力学选择性吸附剂，如CMS-3K(1.1)[66]、CMS-T3A(91.7)[67]、BF-CMS(180)[35]和5A沸石(3.6)[64]，仅次于CMS-3A(537.3)[35](表S7)。使用Arrhenius方程计算了 CO_2 和 CH_4 的扩散活化能(请参阅附录A)。与 CO_2 相比， CH_4 显著更高的扩散活化能进一步证明了这些MOFs对 CO_2 相对于 CH_4 的高动力学选择性(附录A中的表S8)。此外，进一步计算和比较了平衡-动力学综合选择性[68]。如图2(d)和表S7所示，CuFMOF-c具有非常高的综合选择性(64.2)，超越了大多数报道的吸附剂，甚至与商业碳分子筛如CMS-3A(64.9)[35]和BF-CMS(69.8)[35]等相媲美，进一步表明了CuFMOF-c在 CO_2/CH_4 分离中的巨大潜力。

3.3. 固定床穿透实验及材料稳定性测试

为了进一步考察材料用于 CO_2/CH_4 实际分离过程的潜力，进行了瞬时固定床穿透实验。 CH_4 在 $1 \text{ min} \cdot \text{g}^{-1}$ 时间内便从CuFMOF-c的吸附柱中流出，而 CO_2 则保留到 $10 \text{ min} \cdot \text{g}^{-1}$ 。 CO_2 在CuFMOF-b和CuFMOF-a的吸附柱中保留时间更短，分别为 $7 \text{ min} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $5 \text{ min} \cdot \text{g}^{-1}$ ，而 CH_4 的保留时间均不到 $1 \text{ min} \cdot \text{g}^{-1}$ 。CuFMOF-a、CuFMOF-b和CuFMOF-c对 CO_2 的动态吸附量分别为 $0.50 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $0.58 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$

和 $0.76 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ ，与静态吸附测试结果较为吻合[图2(e)]。此外，通过固定床穿透实验可以获得高纯度的 CH_4 (>99%)，CuFMOF-a、CuFMOF-b和CuFMOF-c对高纯 CH_4 的产率分别为 $0.22 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $0.18 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $0.24 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

并且在5次固定床循环穿透实验后， CO_2 的动态吸附吸附量没有明显的下降[附录A中的图S5(a)~(c)]，表明材料在 CO_2/CH_4 分离方面具有出色的可循环性。在穿透实验结束后，使用氦气吹扫吸附柱后得到了相应的解吸曲线[图S5(d)~(f)]，表明材料可以在温和的条件下活化再生。

吸附剂的稳定性同样值得关注，为此通过热重分析(TGA)手段对材料的热稳定性进行了考察(附录A中的图S6)。CuFMOF-a、CuFMOF-b和CuFMOF-c在温度分别达到563 K、548 K和488 K之前都具有优异的热稳定性。此外，对不同条件下处理的材料进行了粉末X射线衍射(PXRD)测试(附录A中的图S7)。将MOFs浸泡在水中24 h或在空气中暴露一个月后，材料的晶型仍能保持，证实了材料具有良好的结构稳定性。

3.4. 巨正则蒙特卡洛和分子动力学模拟

为了从结构上阐释 CO_2 和 CH_4 在材料的一维(1D)通道中扩散，进行了GCMC和MD模拟。GCMC模拟的吸附等温线(附录A中的图S8)与实验结果相吻合。如图3(a)~(c)所示，当每个晶胞中含有两个气体分子时，

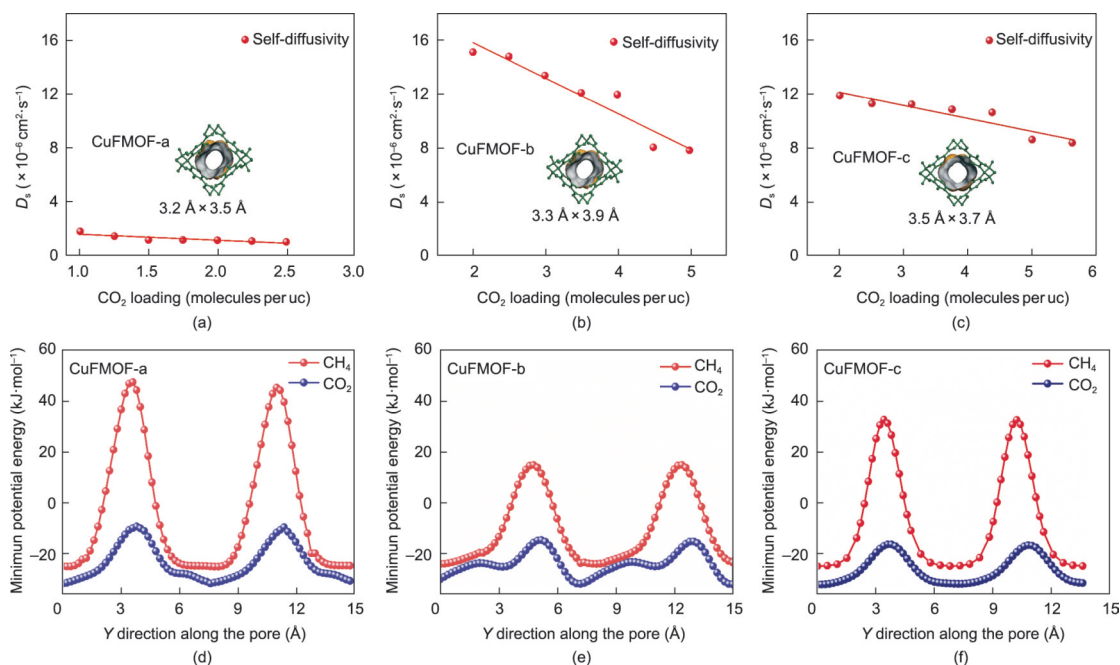


图3. (a)~(c)在298 K下， CO_2 在CuFMOF-a (a)、CuFMOF-b (b)和CuFMOF-c (c)中的自扩散。(d)~(e) CH_4 (红色)和 CO_2 (蓝色)在CuFMOF-a (d)、CuFMOF-b (e)和CuFMOF-c (f)中沿着一维孔道轴向扩散的最小势能。

CuFMOF-a、CuFMOF-c 和 CuFMOF-b 中 CO_2 的自扩散系数分别为 $1.2 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 、 $11.9 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 和 $15.1 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ，与从动力吸附测试中获得的 CO_2 扩散速率的顺序一致。值得注意的是，随着气体分子负载量的增加， CO_2 的自扩散系数会减小。然而， CH_4 不能在纳秒时间尺度内通过 MD 计算所使用的相邻笼子之间的狭窄瓶颈，这与 Sholl 等[69]的研究结果一致。

当一个分子沿着材料的一维通道移动时， CO_2 和 CH_4 的最小势能差异[图3 (d) ~ (f)]是导致它们扩散速率不同的内在原因。最低能量出现在宽敞的笼子中心，那里是主要容纳 CH_4 和 CO_2 分子的空间（附录 A 中的图 S9）。在 CuFMOF-a 中， CH_4 和 CO_2 的扩散能垒分别高达 $69.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $22.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ [图3 (d)]，表明气体分子在 CuFMOF-a 中的扩散速率很低。随着孔径的增大，在 CuFMOF-c 中， CH_4 和 CO_2 的扩散能垒降低到 $55.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $15.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ [图3 (f)]。至于 CuFMOF-b，由于其具有最大的孔径， CH_4 和 CO_2 的扩散能垒仅为 $38.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $16.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ [图3 (e)]，表明气体分子可以容易地通过通道。然而，在 CuFMOF-b 中 CH_4 和 CO_2 扩散行为的微小差异导致其 CO_2/CH_4 的动力学选择性较低。因此，CuFMOF-c 具有最适合 CO_2 和 CH_4 动力学分离的孔径。

3.5. 密度泛函理论计算

为了进一步深入了解气体分子与材料之间的相互作用，分析了当一个刚性气体分子沿着一维通道移动时， CO_2 和 CH_4 在最大和最小能量位置与骨架的相互作用（图4和附录 A 中的图 S10、图 S11）。在 CuFMOF-c 宽敞笼状空间的中心， CO_2 分子与 MOF 骨架的相互作用主要为

弱的 $\text{O}^{\delta-}-\text{H}^{\delta+}$ 偶极-偶极相互作用 ($\text{C}-\text{H} \cdots \text{O}$)，作用力键长为 $3.07 \sim 3.08 \text{ \AA}$ [图4 (c)]。此外， CH_4 分子与富含 π 电子的芳香环一侧形成 $\text{C}-\text{H} \cdots \pi$ 键，距离芳香环侧的距离为 3.31 \AA [图4 (e)]。然而，在将 CH_4 和 CO_2 移动到沿 b 轴方向连接两个笼子的狭窄瓶颈时存在很大的能垒。在这个狭窄的位置， CO_2 被更强的 $\text{C}-\text{H} \cdots \text{O}$ 键约束，距离范围为 $2.45 \sim 3.08 \text{ \AA}$ [图4 (d)]。由于 CH_4 的分子尺寸与瓶颈结构的孔径尺寸相当， CH_4 被 4 个周围对称芳香环形成的 $\text{C}-\text{H} \cdots \pi$ 相互作用牢牢束缚，其键长范围为 $3.11 \sim 3.22 \text{ \AA}$ [图4 (f)]，这形成了很大的空间位阻，从而抑制了 CH_4 的扩散。如图 S10、图 S11 所示，类似的现象也发生在 CuFMOF-a 和 CuFMOF-b 中。这些结果与扩散能垒的计算结果一致，进一步证明了孔径调控对于扩散的重要性。

4. 结论

总而言之，本文报道了一种客体溶剂导向策略，实现了在水热合成过程中对 MOFs 几何结构的微调，从而在材料一维孔道瓶颈处产生了微妙的差异。得益于精巧的孔隙结构，材料实现了在宽泛的温度范围内对 CO_2 和 CH_4 的高效动力学分离。材料周期性收缩和扩张的孔结构可以允许 CO_2 的进入，但严重阻碍了 CH_4 的扩散。CuFMOF-c 上实现了超高的动力选择性和平衡-动力学综合选择性，超越了大多数性能优异的吸附剂。此项工作不仅提出了调节材料结构的新策略，还进一步证实了适当的孔隙大小是高效动力分离的关键，为尺寸相当和结构相似的其他气体混合物的动力分离提供了重要参考。

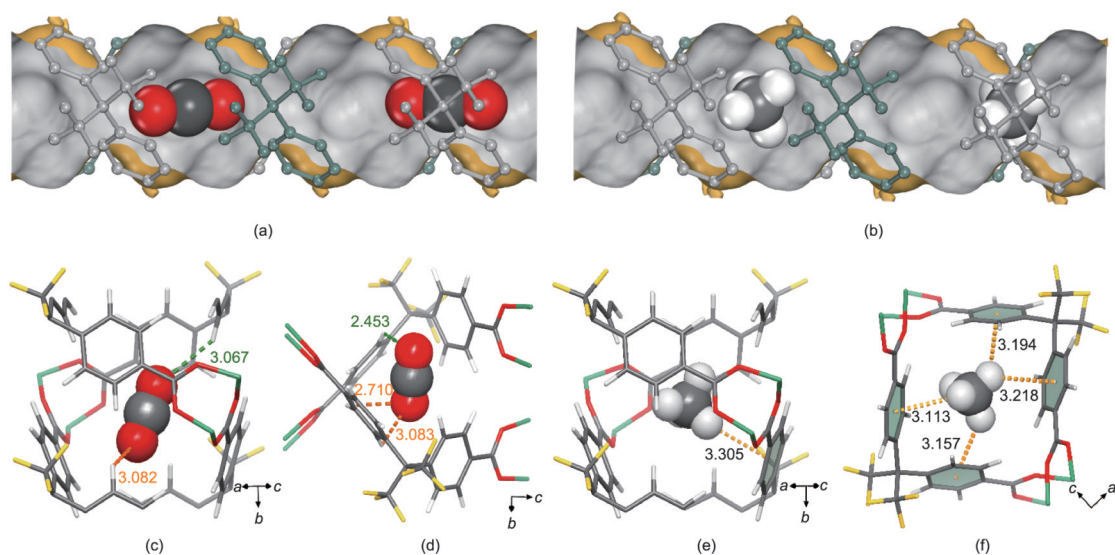


图4. CO_2 分子 (a) 和 CH_4 分子 (b) 通过一维通道扩散的示意图。 CO_2 和 CH_4 在 CuFMOF-c 中孔笼中心及瓶颈处的结合位点，对应于最低势能图中的最低点和最高点。为了方便阐述，不同连接位点的颜色不同：Cu (绿色)、F (黄色)、C (灰色)、O (红色)。

致谢

本研究得到了国家自然科学基金(21722609、21878260)和浙江省自然科学基金(LR170B060001)的支持。

Compliance with ethics guidelines

Dan Lai, Fuqiang Chen, Lidong Guo, Lihang Chen, Jie Chen, Qiwei Yang, Zhiguo Zhang, Yiwen Yang, Qilong Ren, and Zongbi Bao declare that they have no conflict of interest or financial conflicts to disclose.

Data availability statement

All crystallographic data are available free of charge from the Cambridge Crystallographic Data Centre. The data shown in the plots and those that support the findings of this study are available from the corresponding author on reasonable request.

CIF data for CuFMOF-a (CCDC number: 232689).

CIF data for CuFMOF-b (CCDC number: 1872560).

CIF data for CuFMOF-c (CCDC number: 2004270).

Appendix A. Supplementary material

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.eng.2022.03.022>.

References

- [1] Energy Information Administration US. International energy outlook 2017. Washington, DC: US Energy Information Administration; 2017.
- [2] Saha D, Grappe HA, Chakraborty A, Orkoulas G. Postextraction separation, onboard storage, and catalytic conversion of methane in natural gas: a review. *Chem Rev* 2016;116(19):11436–99.
- [3] Connolly BM, Aragoones-Anglada M, Gandara-Loe J, Danaf NA, Lamb DC, Mehta JP, et al. Tuning porosity in macroscopic monolithic metal–organic frameworks for exceptional natural gas storage. *Nat Commun* 2019; 10(1):2345.
- [4] Chen FQ, Zhang ZG, Yang QW, Yang YW, Bao ZB, Ren QL. Microporous carbon adsorbents prepared by activating reagent-free pyrolysis for upgrading low-quality natural gas. *ACS Sustain Chem Eng* 2020;8(2):977–85.
- [5] Saleman TL, Li G, Rufford TE, Stanwix PL, Chan KI, Huang SH, et al. Capture of low grade methane from nitrogen gas using dual-reflux pressure swing adsorption. *Chem Eng J* 2015;281:739–48.
- [6] Chen FQ, Wang JW, Guo LD, Huang XL, Zhang ZG, Yang QW, et al. Carbon dioxide capture in gallate-based metal–organic frameworks. *Sep Purif Technol* 2022;292:121031.
- [7] Al-Amri A, Zahid U. Design modification of acid gas cleaning units for an enhanced performance in natural gas processing. *Energy Fuels* 2020; 34(2): 2545–52.
- [8] Lin RB, Li L, Alsalmeh A, Chen B. An ultramicroporous metal–organic framework for sieving separation of carbon dioxide from methane. *Small Struct* 2020;1(3):2000022.
- [9] Cui H, Ye Y, Liu T, Allothman ZA, Alduhaish O, Lin RB, et al. Isoreticular microporous metal–organic frameworks for carbon dioxide capture. *Inorg Chem* 2020;59(23):17143–8.
- [10] Belmabkhout Y, Bhatt PM, Adil K, Pillai RS, Cadiau A, Shkurenko A, et al. Natural gas upgrading using a fluorinated MOF with tuned H₂S and CO₂ adsorption selectivity. *Nat Energy* 2018;3:1059–66. Corrected in: *Nat Energy* 2019;4:83.
- [11] Mao VY, Milner PJ, Lee JH, Forse AC, Kim EJ, Siegelman RL, et al. Cooperative carbon dioxide adsorption in alcoholamine- and alkoxyalkylamine-functionalized metal–organic frameworks. *Angew Chem Int Ed Engl* 2020;59 (44):19468–77.
- [12] Xiang S, He Y, Zhang Z, Wu H, Zhou W, Krishna R, et al. Microporous metal–organic framework with potential for carbon dioxide capture at ambient conditions. *Nat Commun* 2012;3(1):954.
- [13] Li JR, Yu J, Lu W, Sun LB, Sculley J, Balbuena PB, et al. Porous materials with pre-designed single-molecule traps for CO₂ selective adsorption. *Nat Commun* 2013;4(1):1538.
- [14] Jahandar Lashaki M, Khiavi S, Sayari A. Stability of amine-functionalized CO₂ adsorbents: a multifaceted puzzle. *Chem Soc Rev* 2019;48(12):3320–405.
- [15] Reynolds AJ, Verheyen TV, Adeloju SB, Meuleman E, Feron P. Towards commercial scale postcombustion capture of CO₂ with monoethanolamine solvent: key considerations for solvent management and environmental impacts. *Environ Sci Technol* 2012;46(7):3643–54.
- [16] Dutcher B, Fan M, Russell AG. Amine-based CO₂ capture technology development from the beginning of 2013—a review. *ACS Appl Mater Interfaces* 2015;7(4):2137–48.
- [17] Rochelle GT. Amine scrubbing for CO₂ capture. *Science* 2009; 325(5948): 1652–4.
- [18] Siegelman RL, Milner PJ, Kim EJ, Weston SC, Long JR. Challenges and opportunities for adsorption-based CO₂ capture from natural gas combined cycle emissions. *Energy Environ Sci* 2019;12(7):2161–73.
- [19] Chen F, Ding J, Guo K, Yang L, Zhang Z, Yang Q, et al. CoNi alloy nanoparticles embedded in metal–organic framework-derived carbon for the highly efficient separation of xenon and krypton via a charge-transfer effect. *Angew Chem Int Ed Engl* 2021;60(5):2431–8.
- [20] Chen F, Lai D, Guo L, Wang J, Zhang P, Wu K, et al. Deep desulfurization with record SO₂ adsorption on the metal–organic frameworks. *J Am Chem Soc* 2021; 143(24):9040–7.
- [21] Godfrey HGW, da Silva I, Briggs L, Carter JH, Morris CG, Savage M, et al. Ammonia storage by reversible host–guest site exchange in a robust metal–organic framework. *Angew Chem Int Ed Engl* 2018;57(45):14778–81.
- [22] Zhang L, Li L, Hu E, Yang L, Shao K, Yao L, et al. Boosting ethylene/ethane separation within copper(I)-chelated metal–organic frameworks through tailor-made aperture and specific π -complexation. *Adv Sci* 2020;7 (2):1901918.
- [23] Wang Y, Jia X, Yang H, Wang Y, Chen X, Hong AN, et al. A strategy for constructing pore-space-partitioned MOFs with high uptake capacity for C₂ hydrocarbons and CO₂. *Angew Chem Int Ed Engl* 2020;59(43):19027–30.
- [24] Ye ZM, Zhang XW, Liao PQ, Xie Y, Xu YT, Zhang XF, et al. A hydrogen-bonded yet hydrophobic porous molecular crystal for molecular-sieving-like separation of butane and isobutane. *Angew Chem Int Ed Engl* 2020; 59(51): 23322–8.
- [25] Cui H, Xie Y, Ye Y, Shi Y, Liang B, Chen B. An ultramicroporous metal–organic framework with record high selectivity for inverse CO₂/C₂H₂ separation. *Bull Chem Soc Jpn* 2021;94(11):2698–701.
- [26] Kong XJ, Li JR. An overview of metal–organic frameworks for green chemical engineering. *Engineering* 2021;7(8):1115–39.
- [27] Chen FQ, Huang XL, Guo KQ, Yang L, Sun HR, Xia W, et al. Molecular sieving of propylene from propane in metal–organic framework-derived ultramicroporous carbon adsorbents. *ACS Appl Mater Interfaces* 2022; 14(26): 30443–53.
- [28] Chen FQ, Huang XL, Yang L, Zhang ZG, Yang QW, Yang YW, et al. Boosting xenon adsorption with record capacity in microporous carbon molecular sieves. *Sci China Chem* 2023;66:601–10.
- [29] Chen FQ, Guo KQ, Huang XL, Zhang ZG, Yang QW, Yang YW, et al. Extraction of propane and ethane from natural gas on ultramicroporous carbon adsorbent with record selectivity. *Sci China Mater* 2023;66:319–26.
- [30] Huang XL, Chen FQ, Sun HR, Xia W, Zhang ZG, Yang QW, et al. Separation

- of perfluorinated electron specialty gases on microporous carbon adsorbents with record selectivity. *Sep Purif Technol* 2022;292:121059.
- [31] Rozyyev V, Yavuz CT. An all-purpose porous cleaner for acid gas removal and dehydration of natural gas. *Chem* 2017;3(5):719–21.
- [32] Dogan NA, Ozdemir E, Yavuz CT. Direct access to primary amines and particle morphology control in nanoporous CO₂ sorbents. *ChemSusChem* 2017;10(10):2130–4.
- [33] Furukawa H, Cordova KE, O’Keeffe M, Yaghi OM. The chemistry and applications of metal–organic frameworks. *Science* 2013;341(6149):1230444.
- [34] Mofarahi M, Gholipour F. Gas adsorption separation of CO₂/CH₄ system using zeolite 5A. *Micropor Mesopor Mat* 2014;200:1–10.
- [35] Jayaraman A, Chiao AS, Padin J, Yang RT, Munson CL. Kinetic separation of methane/carbon dioxide by molecular sieve carbons. *Sep Sci Technol* 2002;37(11):2505–28.
- [36] Cavenati S, Grande CA, Rodrigues AE. Upgrade of methane from landfill gas by pressure swing adsorption. *Energy Fuels* 2005;19(6):2545–55.
- [37] Mohamed AR, Mohammadi M, Darzi GN. Preparation of carbon molecular sieve from lignocellulosic biomass: a review. *Renew Sustain Energy Rev* 2010;14(6):1591–9.
- [38] Yamane Y, Tanaka H, Miyahara MT. In silico synthesis of carbon molecular sieves for high-performance air separation. *Carbon* 2019;141:626–34.
- [39] Cai J, Qi J, Yang C, Zhao X. Poly(vinylidene chloride)-based carbon with ultrahigh microporosity and outstanding performance for CH₄ and H₂ storage and CO₂ capture. *ACS Appl Mater Interfaces* 2014;6(5):3703–11.
- [40] Ji Z, Wang HZ, Canossa S, Wuttke S, Yaghi OM. Pore chemistry of metal–organic frameworks. *Adv Funct Mater* 2020;30(41):2000238.
- [41] Dou Y, Zhang W, Kaiser A. Electrospinning of metal–organic frameworks for energy and environmental applications. *Adv Sci* 2020;7(3):1902590.
- [42] Liu W, Yin R, Xu X, Zhang L, Shi W, Cao X. Structural engineering of lowdimensional metal–organic frameworks: synthesis, properties, and applications. *Adv Sci* 2019;6(12):1802373.
- [43] Liu Y, Liu G, Zhang C, Qiu W, Yi S, Chernikova V, et al. Enhanced CO₂/CH₄ separation performance of a mixed matrix membrane based on tailored MOF-polymer formulations. *Adv Sci* 2018;5(9):1800982.
- [44] Yilmaz G, Peh SB, Zhao D, Ho GW. Atomic- and molecular-level design of functional metal–organic frameworks (MOFs) and derivatives for energy and environmental applications. *Adv Sci* 2019;6(21):1901129.
- [45] Bao ZB, Chang GG, Xing HB, Krishna R, Ren QL, Chen BL. Potential of microporous metal–organic frameworks for separation of hydrocarbon mixtures. *Energy Environ Sci* 2016;9(12):3612–41.
- [46] Feng L, Day GS, Wang KY, Yuan S, Zhou HC. Strategies for pore engineering in zirconium metal–organic frameworks. *Chem* 2020;6(11):2902–23.
- [47] Li LB, Lin RB, Wang XQ, Zhou W, Jia LT, Li JP, et al. Kinetic separation of propylene over propane in a microporous metal–organic framework. *Chem Eng J* 2018;354:977–82.
- [48] Ding Q, Zhang Z, Yu C, Zhang P, Wang J, Cui X, et al. Exploiting equilibriumkinetic synergetic effect for separation of ethylene and ethane in a microporous metal–organic framework. *Sci Adv* 2020;6(15):eaaz4322.
- [49] Krause S, Hosono N, Kitagawa S. Chemistry of soft porous crystals: structural dynamics and gas adsorption properties. *Angew Chem Int Ed Engl* 2020;59(36):15325–41.
- [50] Kundu T, Wahiduzzaman M, Shah BB, Maurin G, Zhao D. Solvent-induced control over breathing behavior in flexible metal–organic frameworks for natural-gas delivery. *Angew Chem Int Ed Engl* 2019;58(24):8073–7.
- [51] Li YP, Wang Y, Xue YY, Li HP, Zhai QG, Li SN, et al. Ultramicroporous building units as a path to bi-microporous metal–organic frameworks with high acetylene storage and separation performance. *Angew Chem Int Ed Engl* 2019;58(38):13590–5.
- [52] Lv XL, Feng L, Wang KY, Xie LH, He T, Wu W, et al. A series of mesoporous rareearth metal – organic frameworks constructed from organic secondary building units. *Angew Chem Int Ed Engl* 2021;60(4):2053–7.
- [53] Li X, Wang J, Bai N, Zhang X, Han X, da Silva I, et al. Refinement of pore size at sub-angstrom precision in robust metal–organic frameworks for separation of xylenes. *Nat Commun* 2020;11(1):4280.
- [54] Chanut N, Ghoufi A, Coulet MV, Bourrelly S, Kuchta B, Maurin G, et al. Tailoring the separation properties of flexible metal–organic frameworks using mechanical pressure. *Nat Commun* 2020;11(1):1216.
- [55] 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.
- [56] Lyndon R, You WQ, Ma Y, Bacsá J, Gong YT, Stangland EE, et al. Tuning the structures of metal – organic frameworks via a mixed-linker strategy for ethylene/ethane kinetic separation. *Chem Mater* 2020;32(9):3715–22.
- [57] Gu C, Hosono N, Zheng JJ, Sato Y, Kusaka S, Sakaki S, et al. Design and control of gas diffusion process in a nanoporous soft crystal. *Science* 2019;363(6425):387–91.
- [58] Pan L, Sander MB, Huang X, Li J, Smith M, Bittner E, et al. Microporous metal organic materials: promising candidates as sorbents for hydrogen storage. *J Am Chem Soc* 2004;126(5):1308–9.
- [59] Metropolis N, Rosenbluth AW, Rosenbluth MN, Teller AH, Teller E. Equation of state calculations by fast computing machines. *J Chem Phys* 1953;21(6):1087–92.
- [60] Martin MG, Siepmann JI. Transferable potentials for phase equilibria. 1. United-atom description of n-alkanes. *J Phys Chem B* 1998;102(14):2569–77.
- [61] Harris JG, Yung KH. Carbon dioxide’s liquid–vapor coexistence curve and critical properties as predicted by a simple molecular-model. *J Phys Chem* 1995;99(31):12021–4.
- [62] Rappe AK, Casewit CJ, Colwell KS, Goddard III WA, Skiff WM. UFF, a full periodic table force field for molecular mechanics and molecular dynamics simulations. *J Am Chem Soc* 1992;114(25):10024–35.
- [63] Frenkel D, Smit B. *Understanding molecular simulation: from algorithms to applications*. San Diego: Academic Press; 2002.
- [64] Saha D, Bao Z, Jia F, Deng S. Adsorption of CO₂, CH₄, N₂O, and N₂ on MOF-5, MOF-177, and zeolite 5A. *Environ Sci Technol* 2010;44(5):1820–6.
- [65] Ruthven DM. *Principles of adsorption and adsorption processes*. New York City: Wiley-Interscience; 1984.
- [66] Cavenati S, Grande CA, Rodrigues AE. Separation of CH₄/CO₂/N₂ mixtures by layered pressure swing adsorption for upgrade of natural gas. *Chem Eng Sci* 2006;61(12):3893–906.
- [67] Bae YS, Lee CH. Sorption kinetics of eight gases on a carbon molecular sieve at elevated pressure. *Carbon* 2005;43(1):95–107.
- [68] Liu J, Liu Y, Kayrak Talay D, Calverley E, Brayden M, Martinez M. A new carbon molecular sieve for propylene/propane separations. *Carbon* 2015;85:201–11.
- [69] Watanabe T, Keskin S, Nair S, Sholl DS. Computational identification of a metal organic framework for high selectivity membrane-based CO₂/CH₄ separations: Cu(hfipbb)(H₂hfipbb)_{0.5}. *Phys Chem Chem Phys* 2009; 11(48):11389–94.