



Research
Green Chemical Engineering—Article

金属有机框架材料的孔隙几何匹配实现裂解气中乙烯提纯

陈杨^{a,#}, 吴桢舵^{b,f,#}, 樊龙龙^{c,#}, Rajamani Krishna^d, 黄宏亮^e, 王毅^a, 熊启钊^a, 李晋平^{a,*}, 李立博^{a,*}

^a College of Chemical Engineering and Technology, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China

^b City University of Hong Kong (Dongguan), Dongguan 523000, China

^c Institute of High Energy Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

^d Van 't Hoff Institute for Molecular Sciences, University of Amsterdam, Amsterdam 1098 XH, Netherlands

^e State Key Laboratory of Separation Membranes and Membrane Processes, Tiangong University, Tianjin 300387, China

^f Center for Neutron Scattering, City University of Hong Kong Shenzhen Research Institute, Shenzhen 518057, China

ARTICLE INFO

Article history:

Received 8 August 2023

Revised 23 January 2024

Accepted 24 January 2024

Available online 13 March 2024

关键词

金属有机框架材料

孔道调控

吸附分离

一步提纯

乙烯纯化

摘要

从复杂的轻烃混合物中一步分离得到聚合级乙烯(C₂H₄)具有重要工业意义,但极具挑战。本工作通过对四种层柱撑金属有机框架(MOF)孔道结构(TYUT-10/11/12/13)精准调控,有效实现乙烯吸附的弱化。基于孔隙几何设计与官能团调控,构建的TYUT-12对丙烷(C₃H₈)、丙烯(C₃H₆)、乙烷(C₂H₆)、乙炔(C₂H₂)和二氧化碳(CO₂)的选择性吸附均强于C₂H₄,其中C₂H₆/C₂H₄的吸附选择性达4.56,超过了Fe₂(O₂)(dobdc)(dobdc=2,5-二羟基对苯二甲酸)保持的4.4的纪录。中子粉末衍射实验与理论计算相结合,揭示了TYUT-12对C₂H₄分子形成的弱π···π相互作用。穿透实验表明,该材料可从二元、三元、四元甚至六元轻烃混合物中一步分离得到纯度大于99.95%的乙烯。

© 2024 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

乙烯(C₂H₄)是全球重要的化工产品[1–3]。催化裂化、蒸汽裂解等C₂H₄生产工艺通常含有丙烷(C₃H₈)、丙烯(C₃H₆)、乙烷(C₂H₆)、乙炔(C₂H₂)和二氧化碳(CO₂)等杂质[4–8]。传统分离工艺中,将粗C₂H₄提纯至聚合级,必须依次进行胺溶液吸收脱除CO₂、选择性催化加氢去除炔烃、多级低温蒸馏等步骤,整个流程的投入和能耗很高[9–11]。以物理吸附为核心的分离工艺可在环境温度下进行,使用高效灵活的设备可以大幅降低气体的分离能耗

[12–16],有望变革传统高耗能的C₂H₄分离技术(图1)。吸附分离技术的突破源于吸附剂的创新。商业吸附剂(如沸石、活性炭、硅胶、氧化铝等)存在诸多性能局限:由于缺乏吸附位点和识别机制的不足,常导致对碳氢化合物的吸附能力和选择性较差,尤其是对于性质类似的多组分轻烃化合物的分离(附录A中的图S1)[17–22]。作为重要的轻烃分离吸附剂,金属有机框架(MOF)凭借其丰富的孔隙率和多样性,为气体分离领域提供新的机遇与平台[23–24]。随着研究的深入发展,针对不同场景的气体吸附分离[25–27]需求,研究者系统开发了基于MOF拓扑

* Corresponding authors.

E-mail addresses: jpli211@hotmail.com (J. Li), LiLibo@tyut.edu.cn (L. Li).

These authors contributed equally to this work.

结构设计、官能团表面协同调节等策略。

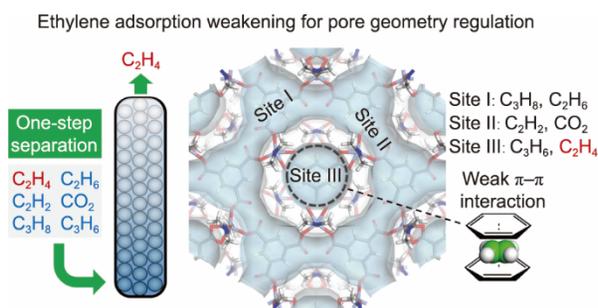


图1. 通过单一MOF吸附剂一步法提纯乙烯的乙烯吸附弱化策略示意图。

过去的十年中[1,4,8,12–14,26], 研究者基于MOF材料陆续实现了对二元混合物(C_2H_4/C_2H_6 、 C_2H_4/C_2H_2 、 C_3H_8/C_3H_6 和 C_2H_2/CO_2)、三元混合物($C_2H_4/C_2H_6/C_2H_2$ 和 $C_2H_4/C_2H_2/CO_2$) [5–7,15,19,28–31]以及四元混合物($C_2H_6/C_2H_4/C_2H_2/CO_2$) [32–35]中 C_2H_4 的直接分离。但值得注意的是, 随着混合物组分愈接近实际工业气体, 其分离变得愈加困难, 吸附选择性(尤其是 C_2H_6/C_2H_4 选择性)和所报道吸附剂的分离性能显著下降。事实上, 限制多组分混合物中 C_2H_4 分离效率的关键在于 C_2H_6/C_2H_4 的有效分离。Li [14]以及Lin等[36]报道了使用性能优异的 C_2H_6 选择性吸附剂 $Fe_2(O_2)(dobdc)$ ($dobdc=2,5$ -二羟基对苯二甲酸)和 $Cu(Qc)_2$ ($HQc=$ 喹啉-5-羧酸)从 C_2H_6/C_2H_4 二元混合物中实现了 C_2H_4 的高效纯化, 这两种吸附剂的 C_2H_6/C_2H_4 选择性分别达到了4.4和3.4。随后, Gu等[7]在UiO-67 (UiO: Universitetet i Oslo)中引入路易斯碱位点实现了从三元混合物中直接提纯 C_2H_4 , 但其 C_2H_6/C_2H_4 选择性仅在1.7以下。Chen等[32]将三种具有不同选择性的MOF集成到一个固定床中, 从三元和四元混合物中直接分离得到聚合级的 C_2H_4 , 但 C_2H_6/C_2H_4 的选择性仅为1.7。最近, Wu等[31]开发了一种具有多个超分子结合位点的稳定型Al-MOF (Al-PyDC, $H_2PyDC=2,5$ -吡咯二甲酸), 可用于三元混合物中一步提纯 C_2H_4 , 但其 C_2H_6/C_2H_4 选择性也仅为1.9。为简化 C_2H_4 分离过程、降低成本和能耗, 开发一种高效的吸附剂从多组分炼厂气体中实现 C_2H_4 的一步纯化十分必要。本研究提出创新性思路, 通过弱化 C_2H_4 相对于其他炼厂气体分子(即 C_3H_8 、 C_3H_6 、 C_2H_6 、 C_2H_2 和 CO_2)的吸附作用, 实现多组分炼厂气中 C_2H_4 的高选择性分离[37–38]。

通过孔隙结构的几何设计实现 C_2H_4 吸附弱化, 系统构建了四种层柱撑MOF: $Ni(BTC)(pyrazine)$ [39]、 $Ni(BTC)(pyridine)_{0.67}(H_2O)_{1.33}$ 、 $Ni(BTC)(DMF)_2$ [40]和 $Co(BTC)(DMF)_2$ (BTC: 均苯三甲酸; DMF: N,N' -二甲基甲

酰胺), 分别命名为TYUT-10、TYUT-11、TYUT-12和TYUT-13 (TYUT: 太原理工大学; 见附录A中的图S2、图S9和表S1、表S2)。通过层间孔道分割的精准调控, 在TYUT-12中获得了含官能团修饰的合适层间分割通道。层间环状通道中含有丰富的甲基、羧酸根氧原子和氮原子, 通过 $CH\cdots O$ 、 $CH\cdots N$ 及 $CH\cdots \pi$ 相互作用, 可对 C_3H_8 、 C_3H_6 、 C_2H_6 、 C_2H_2 和 CO_2 产生较强的吸附作用; 而 C_2H_4 分子则主要通过相对较弱的 $\pi\cdots\pi$ 相互作用吸附于扁平孔隙中。独特的孔道体系使TYUT-12不仅展现出优异的 C_2H_6/C_2H_4 吸附选择性(4.56), 而且还首次通过分离实验实现了六组分炼厂气混合物($C_3H_8/C_3H_6/C_2H_6/C_2H_4/C_2H_2/CO_2$)中高纯度 C_2H_4 (>99.95%)的一步分离, 显示出TYUT-12材料在这一具有挑战性的 C_2H_4 分离过程中的巨大潜力。

2. 材料和方法

2.1. 样品制备

(1) $Ni(BTC)(pyrazine)$ (TYUT-10)的合成: 基于文献方法进行调整, 制备得到了单晶样品[39]。

(2) $Ni(BTC)(pyridine)_{0.67}(H_2O)_{1.33}$ (TYUT-11)的合成: 将 $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (0.029 g, 0.1 mmol)、 H_3BTC (0.021 g, 0.1 mmol)和吡啶 (81 μ L, 1.0 mmol)的混合物溶解在10 mL DMF中, 密封在20 mL小瓶中, 在373 K下反应48 h, 随后将混合物缓慢冷却至室温。达到室温后, 弃去上清液, 并用DMF洗涤残留物三次。然后将所得材料在室温下风干, 得到绿色晶体样品[产量为0.0176 g, 基于BTC配体的产率为51.2%; $Ni_{1.5}C_{18.5}H_{9.5}NO_{11}$ 的元素分析理论值(%): C 43.62, H 1.91, N 2.68; 实测值(%): C 43.53, H 1.86, N 2.75]。

(3) $Ni(BTC)(DMF)_2$ (TYUT-12)的合成: 用于制备单晶样品的方法与先前报道的方法一致[40]。开发了一种10 g级合成方法: 将 $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (8.70 g, 0.03 mol)和 H_3BTC (6.30 g, 0.03 mol)溶于300 mL DMF中, 转移至500 mL圆底烧瓶中, 并在393 K下回流15 h。反应结束后冷却至室温, 收集所得的绿色块状晶体, 用DMF洗涤三次, 随后风干(产量为11.47 g, 基于BTC配体的产率为92.5%)。上述反应溶剂可回收并重复使用5次以上。

(4) 合成 $Ni(BTC)(DMF-D_7)_2$ (TYUT-12-D₇): 对于中子粉末衍射(NPD)实验, 采用氘代DMF (DMF-D₇)制备TYUT-12-D₇, 以减少氢(H)元素对实验的影响。制备方法: 将 H_3BTC (0.105 g, 0.5 mmol)和 $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (0.145 g, 0.5 mmol)的混合物溶于5 mL氘代DMF-D₇中。将

混合物密封在 20 mL 的小瓶中，在 393 K 下反应两天。反应完成后冷却至室温，移去上清液，用 DMF-D₇ 洗涤晶体三次，随后在室温下风干（产量为 0.172 g，产率为 80.75%）。上述反应后的溶液（DMF-D₇）可循环使用三次，每次加入 80% 的基本原料即可得到 TYUT-12-D₇ 产品（附录 A 中的图 S10）。

(5) Co(BTC)(DMF)₂ (TYUT-13) 的合成：将 Co(NO₃)₂·6H₂O (0.146 g, 0.5 mmol) 和 H₃BTC (0.105 g, 0.5 mmol) 的混合物溶解在 10 mL DMF 中，密封在 23 mL 聚四氟乙烯内衬高压反应釜中。将混合物在 393 K 下反应 48 h，然后逐渐冷却至室温。制备的晶体用 DMF 洗涤三次，随后在室温下风干，获得紫色晶体样品[产量为 0.168 g，基于 BTC 配体的产率为 81.6%；Co₃C₄₅H₅₁N₆O₂₄ 的元素分析理论值 (%)：C 43.75, H 4.23, N 6.77；实测值 (%)：C 43.69, H 4.13, N 6.80]。

2.2. 单晶 X 射线衍射和 NPD 测试

使用布鲁克 D8 VENTURE PHOTON II 单晶衍射仪 (Bruker AXS GmbH, 德国) 采集晶体学数据，采用 ω 扫描技术，对 TYUT-11 采用波长 (λ) 为 1.34139 Å (1 Å = 10⁻¹⁰ m) 的石墨单色 Ga K α 辐射，TYUT-13 采用 Mo K α 辐射 (λ =0.71073 Å)。使用 SAINT 程序[41]对衍射数据进行积分，并对洛伦兹效应和偏振效应进行强度校正。采用 SADABS 程序进行半经验吸收校正[42]。采用直接法求解结构，使用 SHELXL-97 程序[43]基于 F^2 的全矩阵最小二乘技术进行优化。对所有非氢原子进行各向异性细化，并在计算位置引入所有氢原子。

NPD 数据由东莞中子源多物理谱仪 (MPI) 采集， Q 范围为 1.1~30 Å⁻¹ [44–45]。在测量之前，使用美国国家标准与技术研究所 (NIST) 硅粉标准对检测器进行校准。在室温下，将质量约为 3 g 的 C₂D₄ 负载的粉末样品装入钽罐中。NPD 数据在 10 K 温度真空 3 h 下获得。氘代气体 C₂D₄ 用于降低 H 原子产生的大量非相干中子散射。利用 Mantid 程序对得到的空钽罐和背景数据进行数据约简和校正。使用 GSAS-II 进行 Rietveld 分析。在此，采用 P1 相模型进行结构细化。为了得到可靠稳定的细化结果，采用刚体模型对 C₂D₄、氘代 DMF-D₇ 和 1,3,5-苯三甲酸中的键进行约束，以减少参数数量。对于相同类型的刚体，采用各向同性热运动模型。

晶体学数据见表 S1 和表 S2。TYUT-11、TYUT-12·0.72C₂D₄ 和 TYUT-13 的 X 射线晶体学数据和 NPD 数据已在剑桥晶体数据中心 (CCDC) 储存，编号分别为 2110177、2246837 和 2115139。

2.3. 吸附与穿透实验

采用智能重量分析仪 (IGA-001, Hiden Isochema, UK; 基于超高精密微天平的检测限为 0.1 μ g) 得到吸附和解吸等温线。所有样品在两天内进行三次以上的 CH₂Cl₂ 交换，然后在 373 K 的高真空 (0.1 Pa) 下活化 12 h。保持重量至少 30 min 后收集吸附平衡数据，以实现在等温线上每个预定压力点达到吸附平衡。在每次吸附测试中，预活化材料的质量约为 80 mg。为了获得 298 K 下的动力学吸附数据，将压力从 0.1 Pa 增加到 100 kPa (20 kPa·min⁻¹)，实时收集样品的质量，然后在 100 kPa 下保持 60 min 以上。

分别对 C₂H₆/C₂H₄、C₂H₂/C₂H₄、CO₂/C₂H₄、C₂H₆/C₂H₄/C₂H₂、C₂H₆/C₂H₄/C₂H₂/CO₂、C₃H₈/C₃H₆/C₂H₆/C₂H₄/C₂H₂/CO₂ 混合物进行了动态穿透实验，流速为 2 mL·min⁻¹ (298 K, 100 kPa)。在这个实验中，将 1.50 g 粒度为约 50 μ m 的 TYUT-12 装入尺寸为 ϕ 4 mm×120 mm 的不锈钢分离柱中。测试前将样品在 393 K 下真空活化 12 h，测试过程中保持温度为 298 K。采用质量流量控制器调节流速，同时使用 Agilent 490 气相色谱仪 (Agilent Technologies, USA) 检测吸附床流出的气流。实验前，在 393 K 下用氦气 (He) 吹扫吸附柱 1 h 活化材料。在氦气 (10 mL·min⁻¹) 吹扫条件下，室温对 C₂H₆/C₂H₄ 和 333 K 对含 C₂H₂ 混合物进行解吸实验。采用 ABR 自动穿透分析仪 (Hiden Isochema, UK) 在 298 K 的温度和 100 kPa 的压力下对 TYUT-12 进行单组分穿透实验。采用 ABR 自动穿透分析仪对 TYUT-12 在 298 K 和 300 kPa 压力下进行四元混合物穿透实验。

3. 结构和讨论

利用金属镍或钴 (Ni/Co)、BTC 和“支柱”配体 (吡嗪、吡啶或 DMF; 图 2) 构建了一系列层柱撑 MOF。所得材料由类似石墨烯的层组成，每个方向上的重复单元由三个金属离子和一个 BTC 组成，形成六边形孔。支柱起到连接或支撑层结构的作用，从而在层间形成多孔通道。在 TYUT-10 中，双齿配体吡嗪作为支柱将类石墨烯层连接并形成具有三维 (3D) 通道延伸的结构。相反，当用单齿配体吡啶取代吡嗪后，支柱就只能起到支撑层的作用，这样就产生了层间交错排列的二维 (2D) MOF (TYUT-11)。从图 2 和图 S2 所示的结构与通道差异可见，层状结构的形成使 TYUT-10 中的三维通道被分割到每一层中，会导致气体在层间扩散受阻，从而提高系统对不同气体的辨识能力。值得注意的是，TYUT-10 丰富的孔隙率和高比表面积使其对 C₂H₆ 和 C₂H₄ 有极高的吸附容量 (约 4 mmol·g⁻¹)，但对 C₂H₆/C₂H₄ 选择性较低 (1.37)。由

于孔隙位于不同的层中对 C_2H_6 和 C_2H_4 仅能在层内扩散而层间扩散受到阻碍，这种限域效应导致 TYUT-11 的 C_2H_6/C_2H_4 选择性相对于 TYUT-10 提升到了 1.55（附录 A 中的图 S11、图 S12 和表 S3、表 S5）。

为了提高选择性吸附 C_2H_6 的能力，在构建柱层 MOF 的过程中利用 DMF 分子作为支柱，通过多重范德华相互作用提升 C_2H_6 的结合亲和力，使用这种方法获得的 MOF 被命名为 TYUT-12（金属：Ni）和 TYUT-13（金属：Co）。与多孔 TYUT-10 相比，二维 TYUT-12 由 DMF 作为层支撑柱，层间通道被交错的层完全分割，层间形成连通的六边形通道，其中心为独立的扁球形孔隙。通过 TYUT-12 结构中的层间限制和孔道调控，以及甲基、羰基氧原子和氮原子的引入，提高了 TYUT-12 对 C_3H_8 、 C_3H_6 、 C_2H_6 、 C_2H_2 和 CO_2 等与 C_2H_4 的吸附选择性。从 TYUT-12 的吸附曲线可以看出，该 MOF 对 C_3H_8 、 C_3H_6 、 C_2H_6 、 C_2H_2 和 CO_2 的吸附亲和力明显强于 C_2H_4 ；特别是， C_2H_6 和 C_2H_4 的吸附差异相对于 TYUT-10 和 TYUT-11 明显增强。相比之下，由于 Co 与 Ni 配位能力的差异，TYUT-13 中配位的 DMF 与 Co 的相互作用较弱，而与上层羧酸根氧原子的氢键作用更强，导致结构变形和层间距缩短（图 S3、图 S9），大大降低了对上述气体分子的吸附能力。

通过 TYUT-12 的定制化层间孔隙分割控制，在优化的层间限制通道中，调整苯环夹层中具有弱 $\pi \cdots \pi$ 相互作用的特定吸附位点，达到了削弱 C_2H_4 吸附的目的。因此，该材料最终被选为从多组分炼厂气（ $C_3H_8/C_3H_6/C_2H_6/C_2H_4/C_2H_2/CO_2$ ）中直接提纯 C_2H_4 的优选材料。

对 TYUT-12 在不同温度（273 K、288 K 和 298 K）下的气态轻烃吸附行为进行了详细研究。结果表明，在较宽的温度范围内，该材料对 C_3H_8 、 C_3H_6 、 C_2H_6 、 C_2H_2 和 CO_2 的吸附容量明显高于 C_2H_4 [图 3 (a)、(b) 及附录 A 中的图 S13、图 S15]。尤其在低压条件 (<10 kPa) 下，TYUT-12 对 C_2H_6 的吸附量超过 C_2H_4 、 C_2H_2 和 CO_2 ，表明其层间通道和官能团为 C_2H_6 分子提供了丰富的结合位点。如图 3 (c)、(d) 所示，在气体吸附差异较大的情况下，TYUT-12 在 100 kPa 下表现出优异的等摩尔 C_2H_6/C_2H_4 吸附选择性（298 K 时为 4.56，273 K 时为 7.2）。在 10 kPa 压力下，该材料保持高 C_2H_6/C_2H_4 吸附比（298 K 时 2.21，273 K 时 1.80），这些数值普遍高于文献[46]报道的高性能 MOF 材料[图 3 (e) 及附录 A 中的图 S16]。此外，在 298 K 和 273 K 下，TYUT-12 的等摩尔 C_3H_8/C_2H_4 、 C_3H_6/C_2H_4 、 C_2H_2/C_2H_4 和 CO_2/C_2H_4 吸附选择性范围为 3.2~41。即使是 1 : 99 气体组分（除非特别说明，所有混合气组成均为体积比）

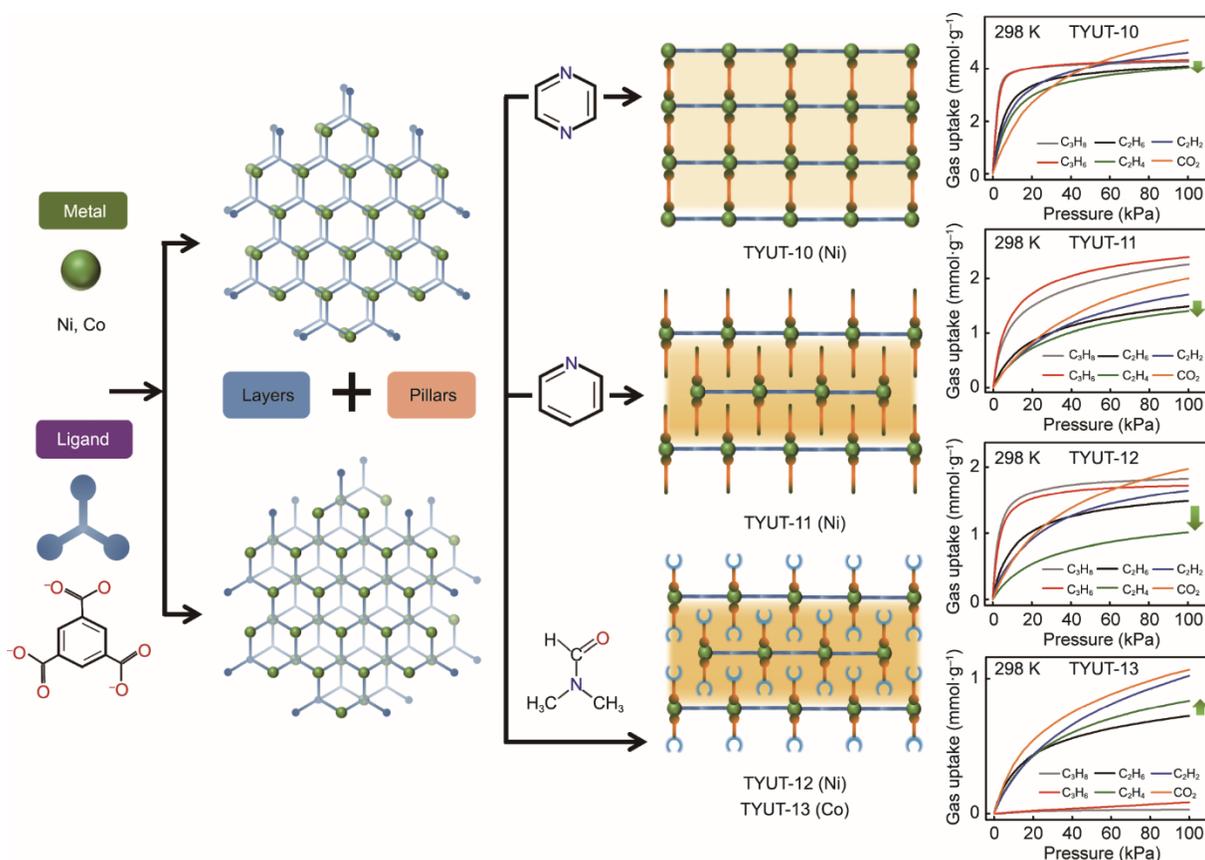


图2. 结构设计和气体吸附性能。不同层柱撑 MOF 的结构调控示意图及其 C_3H_8 、 C_3H_6 、 C_2H_6 、 C_2H_4 、 C_2H_2 和 CO_2 的吸附等温线。

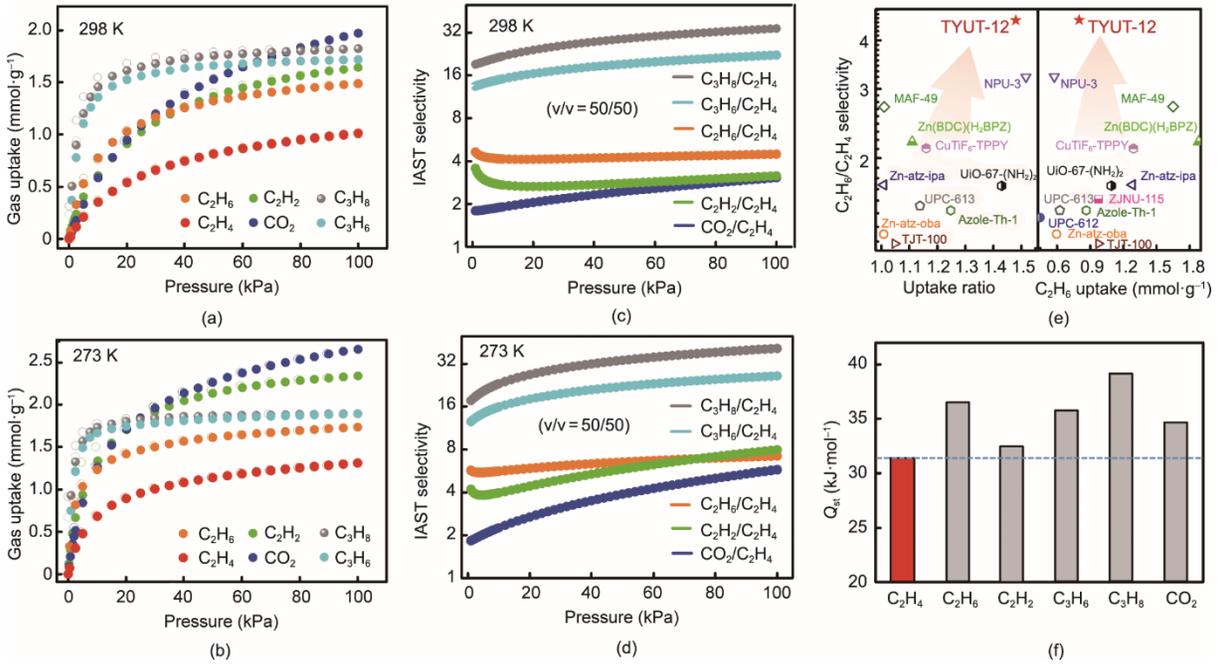


图3. TYUT-12的吸附性能数据。(a)、(b) TYUT-12的 C_3H_8 、 C_3H_6 、 C_2H_6 、 C_2H_4 、 C_2H_2 和 CO_2 单组分气体吸附(实心圆)和解吸(空心圆)等温线(298 K, 273 K)。(c)、(d) TYUT-12在298和273 K下的理想吸附溶液理论(IAST)选择性曲线。(e) TYUT-12与用于分离多组分混合物的基准 C_2H_6 选择性MOF在IAST选择性、吸收比和 C_2H_6 吸附等方面的对比(298 K, 100 kPa)。NPU: 西北工业大学; MAF: 金属多氮唑骨架; H_2BDC : 1,4-苯二甲酸; H_2BPZ : 3,3',5,5'-四甲基-4,4'-联吡唑; TPPY: 5,10,15,20-四(4-吡啶基)-21*H*,23*H*-卟啉; atz: 3-氨基-1,2,4-三唑; ipa: 三唑; H_2oba : 4,4'-二羧基二苯醚; UPC: 中国石油大学(华东); ZJNU: 浙江师范大学; TJT: 天津理工大学。(f) TYUT-12吸附过程中 C_3H_8 、 C_3H_6 、 C_2H_6 、 C_2H_2 、 CO_2 和 C_2H_4 的吸附等位热(Q_{st})。

的吸附选择性, TYUT-12也表现出良好的性能(附录A中的图S17)。相对于 C_2H_4 , TYUT-12对 C_3H_8 、 C_3H_6 、 C_2H_6 、 C_2H_2 和 CO_2 具有极佳的吸附选择性, 这表明TYUT-12在从多组分混合物中高效净化 C_2H_4 方面具有巨大潜力。

在分离过程中, 气体的扩散速率是一个重要的限制因素, 因此对TYUT-12中气体分子的吸附动力学进行了详细研究(附录A中的图S18、图S19和表S6) [47]。 C_2H_6 、 C_2H_4 、 C_2H_2 和 CO_2 达到吸附平衡所需时间相近, 而 C_3H_8 和 C_3H_6 的扩散系数明显小于 C_2H_6 和 C_2H_4 , 这表明较大分子在孔道中的扩散受到了明显的限制。脱附曲线也表明, C_3H_8 脱附所需时间最长, C_2H_6 和 C_2H_4 脱附时间相对较短, 这一趋势与分子大小及其与结构的相互作用有关。根据不同温度下的吸附曲线, 利用维里方程计算了 C_3H_8 、 C_3H_6 、 C_2H_6 、 C_2H_4 、 C_2H_2 和 CO_2 在TYUT-12上的吸附热(Q_{st}) [图3 (f) 及附录A中的图S20、图S21]。在接近零覆盖度条件下计算得到 C_3H_8 、 C_3H_6 、 C_2H_6 、 C_2H_4 、 C_2H_2 和 CO_2 在该MOF上的吸附 Q_{st} 值分别为 $39.2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 、 $35.8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 、 $36.6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 、 $31.4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 、 $32.4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 和 $34.8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。值得注意的是, Q_{st} 顺序与单组分气体吸附实验结果[图3 (a)、(b)]推断的吸附强弱一致, 揭示了TYUT-12独特的 C_2H_4 吸附环境, 使得 C_2H_4 与该MOF的吸附亲和力最弱。

为了验证TYUT-12从混合气中分离 C_2H_4 的潜力, 考察了二元混合物 C_2H_6/C_2H_4 (50:50、10:90和5:95)、 C_2H_2/C_2H_4 (50:50)和 CO_2/C_2H_4 (50:50), 三元混合物 $C_2H_6/C_2H_4/C_2H_2$ (9:90:1), 四元混合物 $C_2H_6/C_2H_4/C_2H_2/CO_2$ (9:89:1:1和9:85:1:5)以及六组分混合物 $C_3H_8/C_3H_6/C_2H_6/C_2H_4/C_2H_2/CO_2$ (9:9:10:70:1:1) (图4)的分离试验。如图4 (a)所示, 在环境条件下将等摩尔 C_2H_6/C_2H_4 混合气通过TYUT-12固定床, 可有效从混合物中分离得到 C_2H_4 ; 使用这种方法, 在一段时间内可以直接从出口获得高纯度的 C_2H_4 (99.95%)。在混合气分离过程中, TYUT-12对 C_2H_6 和 C_2H_4 的动态吸附量分别为 $1.16 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $0.83 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$, 受微孔扩散的影响, 其值略低于静态吸附容量。在 C_2H_6 和 C_2H_4 (10:90和5:95)的分离中(附录A中的图S22), 得到的 C_2H_4 产物纯度更高, 分离时间更长。进一步, 我们考察了含 C_2H_4 等摩尔二元混合物 C_3H_8/C_2H_4 、 C_3H_6/C_2H_4 、 C_2H_2/C_2H_4 和 CO_2/C_2H_4 的分离情况。如附录A中的图S23的数据显示, 针对所有混合气均能实现高纯度 C_2H_4 的分离, 表明TYUT-12具备从含 C_3H_8 、 C_3H_6 、 C_2H_6 、 C_2H_2 和 CO_2 的混合气中分离 C_2H_4 的潜力。对于三元混合气 $C_2H_6/C_2H_4/C_2H_2$ (9:90:1)和四元混合气 $C_2H_6/C_2H_4/C_2H_2/CO_2$ (9:89:1:1和9:85:1:5) [图4 (b)、(c)和附录A中的

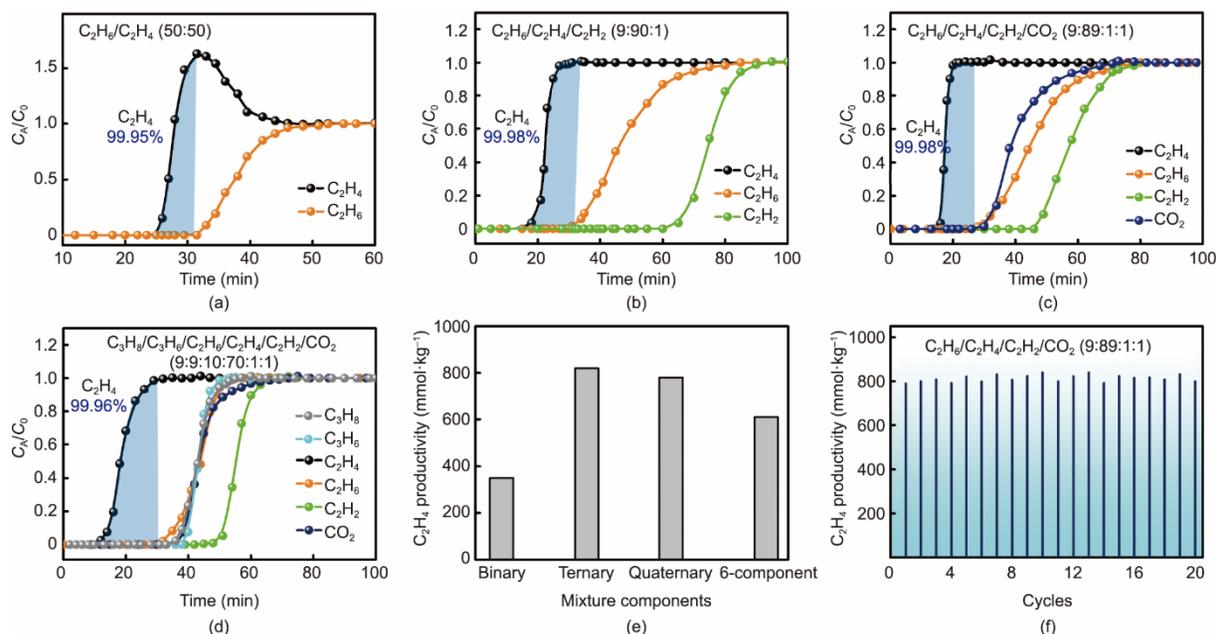


图4. C_2H_4 的分离性能。在298 K和100 kPa下，不同 C_2H_4 含量混合物在TYUT-12上的实验穿透曲线。(a) C_2H_6/C_2H_4 (50:50)；(b) $C_2H_6/C_2H_4/C_2H_2$ (9:90:1)；(c) $C_2H_6/C_2H_4/C_2H_2/CO_2$ (9:89:1:1)；(d) $C_3H_8/C_3H_6/C_2H_6/C_2H_4/C_2H_2/CO_2$ (9:9:10:70:1:1)；(e) 分离不同组分获得 C_2H_4 (纯度大于99.95%)的产率；(f) 在298 K下进行 $C_2H_6/C_2H_4/C_2H_2/CO_2$ (9:89:1:1)的20个连续分离循环中 C_2H_4 (纯度大于99.95%)的产率。 C_A 是即时出口浓度， C_0 是平衡时的出口浓度。

图S24、图S25]，TYUT-12同样表现出优异的 C_2H_4 分离性能，可获得高纯度 C_2H_4 (纯度为99.98%)。在面对从六组分炼厂混合气 ($C_3H_8/C_3H_6/C_2H_6/C_2H_4/C_2H_2/CO_2$, 9:9:10:70:1:1) 中直接纯化 C_2H_4 这一具有挑战性的任务时，TYUT-12同样实现了高效的 C_2H_4 分离。基于TYUT-12独特的气体分子吸附亲和力和吸附位点的差异，混合气中五种气体 (C_3H_8 、 C_3H_6 、 C_2H_6 、 C_2H_2 和 CO_2) 都被TYUT-12吸附，而 C_2H_4 则先被分离出来，然后很快达到平衡。因此，在六元混合气 $C_3H_8/C_3H_6/C_2H_6/C_2H_4/C_2H_2/CO_2$ [9:9:10:70:1:1; 图4 (d)] 分离中，TYUT-12实现了一步分离并获得纯度超过99.96%的 C_2H_4 。根据计算，在对四元或六元混合物分离过程中，TYUT-12的 C_2H_4 动态捕获量分别为 $0.90 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $0.86 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ ，相应地获得 C_2H_4 (纯度大于99.95%) 的产率约 $0.78 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $0.60 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ [图4 (e) 和附录A中的图S26]。如附录A中的图S27所示，值得注意的是，该材料在高压 (300 kPa) 下仍对四元混合气 ($C_2H_6/C_2H_4/C_2H_2/CO_2$, 9:89:1:1) 表现出良好的分离性能，对应的 C_2H_4 产率可提升至 $1.27 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ (在标准温度和压力下)。

穿透重复性测试表明，TYUT-12表现出稳定的分离性能，可从四元混合气中持续获得高纯度 C_2H_4 [图4 (f) 及附录A中的图S28]。此外，单组分 C_3H_8 、 C_3H_6 、 C_2H_6 、 C_2H_4 、 C_2H_2 和 CO_2 气体的穿透和再生曲线证实，在动态条件下这些气体很容易地通过抽真空的方式从TYUT-12上解吸 (附

录A中的图S29、图S34)。二元至六元混合气的动态分离实验结果证实，TYUT-12可从不同混合气中一步分离获得高纯度 C_2H_4 (纯度大于99.95%)，这表明TYUT-12在复杂工业体系轻烃混合物中分离 C_2H_4 的应用潜力。

为深入探究并全面理解主客体间的相互作用，我们进行了密度泛函理论 (DFT) 模拟，旨在确定TYUT-12中的特定吸附位点，并量化其结构与 C_3H_8 、 C_3H_6 、 C_2H_6 、 C_2H_4 、 C_2H_2 和 CO_2 分子的吸附亲和力。如图5所示，模拟结果表明烷烃分子 (C_3H_8 和 C_2H_6) 优先定位于环形层间通道 (位点I)，通过较强的C—H \cdots O/N氢键 (键长为2.51~3.01 Å) 与TYUT-12官能团中的N和O原子形成多重相互作用。线性分子 (C_2H_2 和 CO_2) 的优先吸附位点被确定在位点II，即环形层间通道中的窄颈位置，计算出TYUT-12框架和客体分子之间会在该位点形成多个C—H \cdots O/N氢键 (键长为2.85~3.48 Å)。烯烃分子 (C_3H_6 和 C_2H_4) 则倾向于在位点III吸附，其中客体分子通过相对较弱的C—H \cdots π (键长为2.85~3.46 Å) 和 $\pi\cdots\pi$ 相互作用 (键长为3.64~3.69 Å) 与主体的两个苯环结合。值得注意的是，由于 C_3H_6 分子尺寸大于 C_2H_4 ，它可以通过额外的CH \cdots O/N氢键 (键长为2.87~3.19 Å) 与主体产生更强的相互作用。吸附能 (E_{ads}) 数据也表明， C_2H_4 在所有气体中表现出最小的吸附能 (附录A中的表S7)。对比TYUT-10/11/12/13系列材料的DFT结果 (附录A中的图S35)， C_2H_4 吸附位点倾向于分布在上下层板中间及苯环

之间，其中，TYUT-12与 C_2H_4 的相互作用最弱。重要的是，理论计算结果与吸附和穿透实验结果展现出良好的一致性。

为进一步验证吸附于TYUT-12上的 C_2H_4 分子构象，

我们以DMF- D_7 为溶剂合成了TYUT-12- D_7 样品，并进行了高分辨率NPD实验。在10 K温度下收集了负载 C_2D_4 的TYUT-12样品的高质量NPD数据（图6及附录A中的图S36），从而确定了结构中乙烯分子的构象。正如DFT

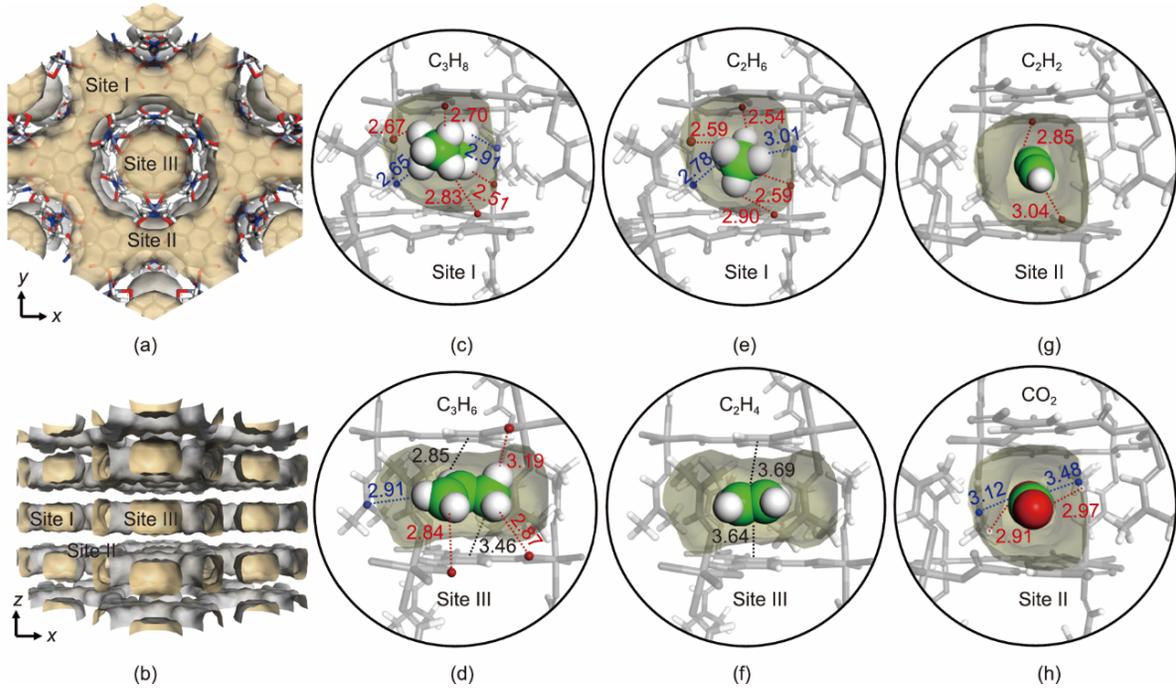


图5. (a)、(b) DFT计算获得的不同气体在TYUT-12中的优先吸附位点；(c) C_3H_8 ；(d) C_3H_6 ；(e) C_2H_6 ；(f) C_2H_4 ；(g) C_2H_2 和 (h) CO_2 (Ni, 青色；C, 灰色；H, 白色；O, 红色；N, 蓝色)。蓝线和红线分别代表结构和气体分子之间的相互作用。单位：Å。

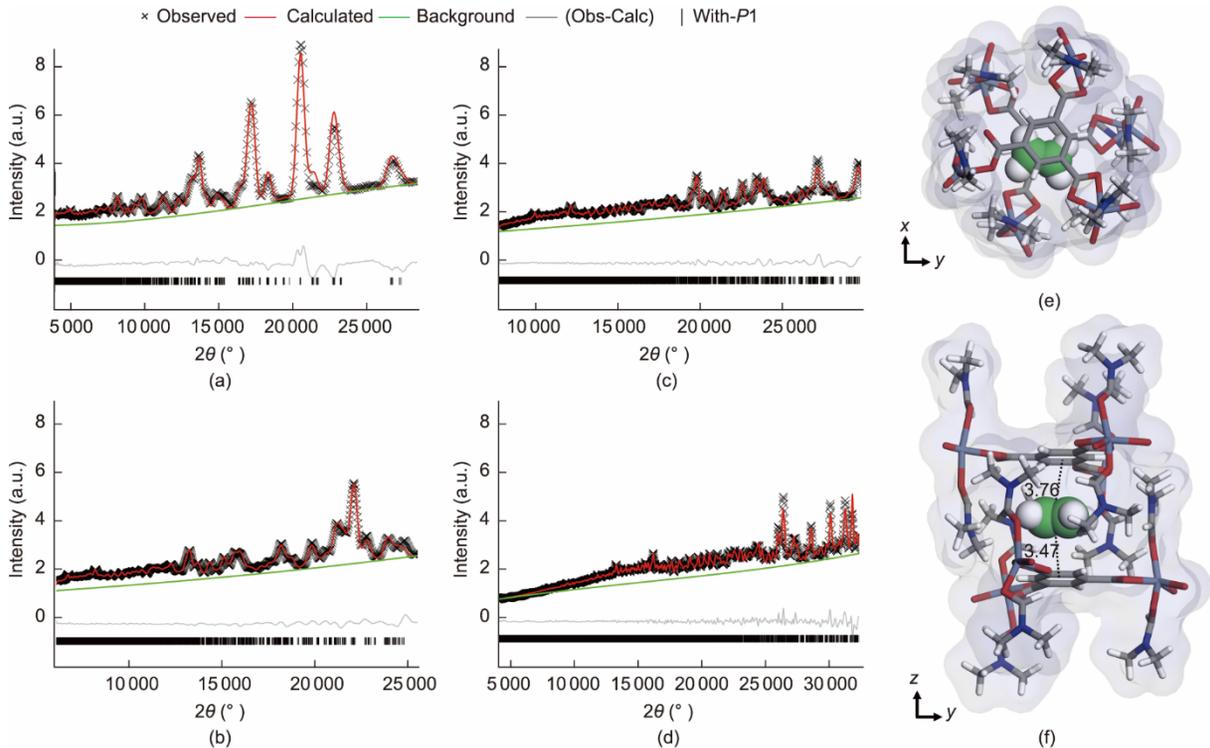


图6. 中子粉末衍射数据。(a)~(d) C_2D_4 负载TYUT-12的Rietveld精修结果（10 K，从探测组3~6收集），精修拟合优度参数：(a) $R_{wp} = 0.0311$ ；(b) $R_{wp} = 0.0144$ ；(c) $R_{wp} = 0.0143$ ；(d) $R_{wp} = 0.0163$ 。(e)、(f) TYUT-12中 C_2D_4 的相应吸附位点。

计算结果所预期，乙烯分子被定位在扁平的圆形孔道（位点III）中，周围环绕六个DMF分子并夹在两个苯环之间[图6（e）和（f）]。在这个吸附位点上，乙烯分子仅与苯环发生弱 $\pi\cdots\pi$ 相互作用（键长为3.47~3.76 Å），这一结论与DFT计算结果一致。因此，通过NPD数据的收集，我们证实了TYUT-12中乙烯分子吸附环境的独特性，并解释了从二元、三元、四元及六元烃类混合气中一步分离乙烯的优异结果。

我们对TYUT-12进行了放大合成并研究了其稳定性，如图7及附录A中的图S37至图S39所示。采用易得的化学试剂（即硝酸镍、 H_3BTC 和DMF）在实验室条件下即可实现TYUT-12的克级制备，且反应后溶剂可回收利用，所得样品保持原有的Brunauer-Emmett-Teller（BET）比表面积和吸附性能。值得注意的是，通过不同条件处理后的粉末X射线衍射（PXRD）图谱表明，TYUT-12具有相对稳定的结构。具体而言，暴露于空气中18个月后，其 C_2H_6 吸附性能没有下降，稳定性测试后的晶体形貌也保持不变（图S38）。此外，通过循环穿透实验验证了材料对 C_2H_6 的动态分离稳定性，TYUT-12在20次穿透循环后仍能维持 C_2H_6 捕获能力，且可通过简单的脱气过程实现再生。在潮湿条件下（75%）进行五次循环后，其动态 C_2H_6 吸附性能依然保持（图S39）。综上所述，TYUT-12可通过简单低成本方法制备，并用于从多组分轻烃混合

物中分离 C_2H_4 ，所获得的材料具有良好的结构和性能稳定性，这些优良特性彰显了该材料的工业应用潜力。

4. 结论

本研究中，通过一系列层柱撑MOF中孔隙几何形状的设计，成功构建了 C_2H_4 弱化吸附位点，用于 C_2H_4 的高效一步纯化。基于量身定制的孔隙环境，TYUT-12对 C_3H_8 、 C_3H_6 、 C_2H_6 、 C_2H_2 、 CO_2 的选择性吸附优于 C_2H_4 ，其 C_2H_6/C_2H_4 选择性达到4.56，创下了从多组分混合物中提纯 C_2H_4 的新纪录。理论计算和NPD实验表明，TYUT-12中 C_2H_4 的弱限域吸附效应是通过与相邻两个苯环相对弱的 $\pi\cdots\pi$ 相互作用（键长为3.6 Å）实现的。穿透实验结果表明，一步分离即可从 $C_2H_6/C_2H_4/C_2H_2/CO_2$ 四元混合物和 $C_3H_8/C_3H_6/C_2H_6/C_2H_4/C_2H_2/CO_2$ 六组分混合物中获得高纯度的 C_2H_4 （纯度大于99.96%）。基于孔隙工程和官能团调控的孔隙分割策略是实现目标产物分子精确识别的有效方法，为提高石化行业中烯烃的分离效率和过程环境友好性提供了新的解决方案和途径。

致谢

研究工作得到国家重点研发计划(2022YFB3806800)

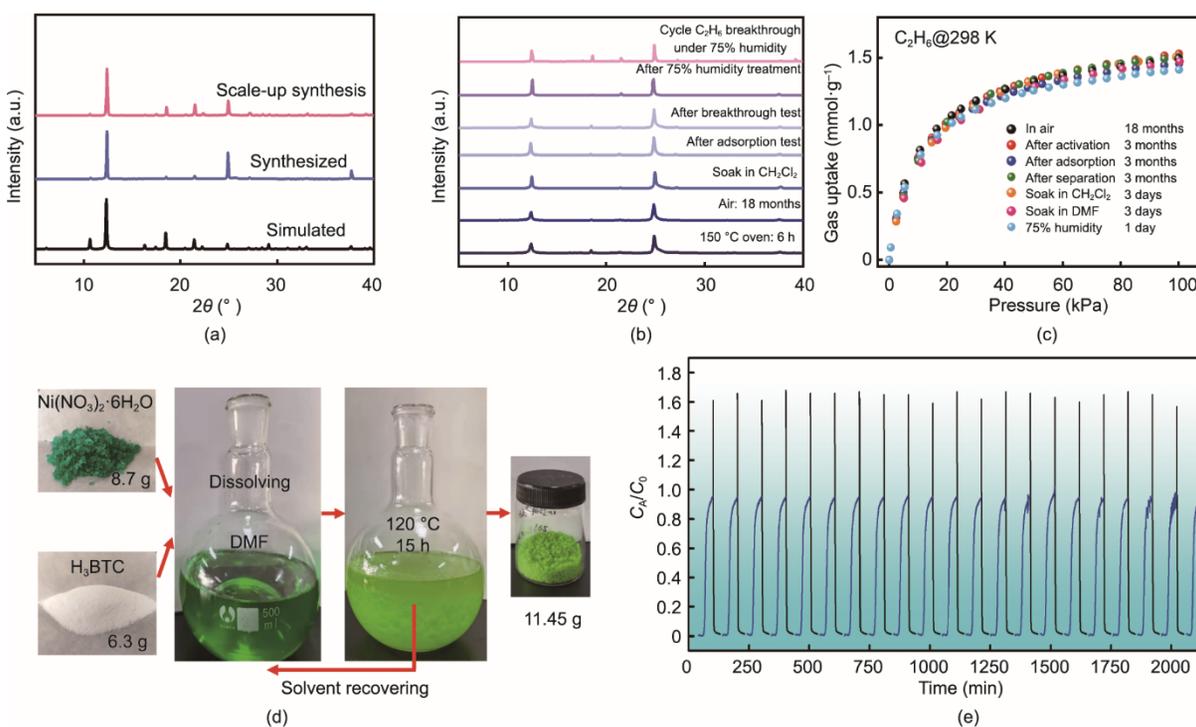


图7. 制备和稳定性实验结果。(a)、(b) 粉末X射线衍射图的对比，分别为合成及不同条件下处理的TYUT-12；(c) 稳定性试验后TYUT-12的 C_2H_6 吸附曲线；(d) 克级合成TYUT-12的示意图，容易实现合成放大和溶剂回收；(e) TYUT-12的 C_2H_6 穿透（蓝色）和解吸（黑色）的20个循环测试结果。

和国家自然科学基金(22278288, 22090062)的支持。感谢散裂中子源科学中心徐菊萍老师提供的中子粉末衍射测试帮助。

Compliance with ethics guidelines

Yang Chen, Zhenduo Wu, Longlong Fan, Rajamani Krishna, Hongliang Huang, Yi Wang, Qizhao Xiong, Jinping Li, and Libo 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.2024.01.024>.

References

- [1] 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.
- [2] 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.
- [3] Dong Q, Huang Y, Hyeon-Deuk K, Chang IY, Wan J, Chen C, et al. Shape- and size-dependent kinetic ethylene sieving from a ternary mixture by a trap-and-f low channel crystal. *Adv Funct Mater* 2022;32(38):2203745.
- [4] Liao PQ, Zhang WX, Zhang JP, Chen XM. Efficient purification of ethene by an ethane-trapping metal-organic framework. *Nat Commun* 2015;6:8697.
- [5] Hao HG, Zhao YF, Chen DM, Yu JM, Tan K, Ma S, et al. Simultaneous trapping of C₂H₂ and C₂H₆ from a ternary mixture of C₂H₂/C₂H₄/C₂H₆ in a robust metal organic framework for the purification of C₂H₄. *Angew Chem Int Ed Engl* 2018;57(49):16067–71.
- [6] Zhang P, Zhong Y, Zhang Y, Zhu Z, Liu Y, Su Y, et al. Synergistic binding sites in a hybrid ultramicroporous material for one-step ethylene purification from ternary C₂ hydrocarbon mixtures. *Sci Adv* 2022;8(23):eabn9231.
- [7] Gu XW, Wang JX, Wu E, Wu H, Zhou W, Qian G, et al. Immobilization of Lewis basic sites into a stable ethane-selective MOF enabling one-step separation of ethylene from a ternary mixture. *J Am Chem Soc* 2022;144(6):2614–23.
- [8] Lin RB, Li L, Zhou HL, Wu H, He C, Li S, et al. Molecular sieving of ethylene from ethane using a rigid metal-organic framework. *Nat Mater* 2018;17(12):1128–33.
- [9] Sholl DS, Lively RP. Seven chemical separations to change the world. *Nature* 2016;532(7600):435–7.
- [10] 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.
- [11] Yang Y, Li L, Lin RB, Ye Y, Yao Z, Yang L, et al. Ethylene/ethane separation in a stable hydrogen-bonded organic framework through a gating mechanism. *Nat Chem* 2021;13(10):933–9.
- [12] Kong XJ, Li JR. An overview of metal-organic frameworks for green chemical engineering. *Engineering*. 2021;7(8):1115–39.
- [13] Li J, Han X, Kang X, Chen Y, Xu S, Smith GL, et al. Purification of propylene and ethylene by a robust metal-organic framework mediated by host-guest interactions. *Angew Chem Int Ed Engl* 2021;60(28):15541–7.
- [14] Li L, Lin RB, Krishna R, Li H, Xiang S, Wu H, et al. Ethane/ethylene separation in a metal-organic framework with iron-peroxo sites. *Science* 2018;362(6413):443–6.
- [15] Chang M, Wang F, Wei Y, Yang Q, Wang JX, Liu D, et al. Separation of CH₄/N₂ by an ultra-stable metal-organic framework with the highest breakthrough selectivity. *AIChE J* 2022;68(9):e17794.
- [16] Liang W, Xu F, Zhou X, Xiao J, Xia Q, Li Y, et al. Ethane selective adsorbent Ni(bdc)(ted)_{0.5} with high uptake and its significance in adsorption separation of ethane and ethylene. *Chem Eng Sci* 2016;148:275–81.
- [17] Chen Y, Du Y, Wang Y, Krishna R, Li L, Yang J, et al. A stable metal-organic framework with well-matched pore cavity for efficient acetylene separation. *AIChE J* 2021;67(5):e17152.
- [18] Xian S, Peng J, Pandey H, Thonhauser T, Wang H, Li J. Robust metal-organic frameworks with high industrial applicability in efficient recovery of C₃H₈ and C₂H₆ from natural gas upgrading. *Engineering* 2023;23:56–63.
- [19] Wang Y, Hao C, Fan W, Fu M, Wang X, Wang Z, et al. One-step ethylene purification from an acetylene/ethylene/ethane ternary mixture by cyclopentadiene cobalt-functionalized metal-organic frameworks. *Angew Chem Int Ed Engl* 2021;60(20):11350–8.
- [20] 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.
- [21] Wang Y, Peh SB, Zhao D. Alternatives to cryogenic distillation: advanced porous materials in adsorptive light olefin/paraffin separations. *Small* 2019;15(25):1900058.
- [22] Chen CX, Wei ZW, Pham T, Lan PC, Zhang L, Forrest KA, et al. Nanospace engineering of metal-organic frameworks through dynamic spacer installation of multifunctionalities for efficient separation of ethane from ethane/ethylene mixtures. *Angew Chem Int Ed Engl* 2021;60(17):9680–5.
- [23] Ren Q. Advancements in MOF-based engineered materials for efficient separation processes. *Engineering* 2023;23:1–2.
- [24] Li JR, Kuppler RJ, Zhou HC. Selective gas adsorption and separation in metal organic frameworks. *Chem Soc Rev* 2009;38(5):1477–504.
- [25] Furukawa H, Cordova KE, O'Keeffe M, Yaghi OM. The chemistry and applications of metal-organic frameworks. *Science* 2013;341(6149):1230444.
- [26] Zeng H, Xie M, Wang T, Wei RJ, Xie XJ, Zhao Y, et al. Orthogonal-array dynamic molecular sieving of propylene/propane mixtures. *Nature* 2021;595(7868):542–8.
- [27] Wang L, Huang H, Zhang X, Zhao H, Li F, Gu Y. Designed metal-organic frameworks with potential for multi-component hydrocarbon separation. *Coord Chem Rev* 2023;484:215111.
- [28] XuZ, Xiong X, Xiong J, Krishna R, Li L, Fan Y, et al. A robust Th-azole framework for highly efficient purification of C₂H₄ from a C₂H₄/C₂H₂/C₂H₆ mixture. *Nat Commun* 2020;11:3163.
- [29] Zhu B, Cao JW, Mukherjee S, Pham T, Zhang T, Wang T, et al. Pore engineering for one-step ethylene purification from a three-component hydrocarbon mixture. *J Am Chem Soc* 2021;143(3):1485–92.
- [30] Jiang Y, Hu Y, Luan B, Wang L, Krishna R, Ni H, et al. Benchmark single-step ethylene purification from ternary mixtures by a customized fluorinated anion-embedded MOF. *Nat Commun* 2023;14:401.
- [31] Wu E, Gu XW, Liu D, Zhang X, Wu H, Zhou W, et al. Incorporation of multiple supramolecular binding sites into a robust MOF for benchmark one-step ethylene purification. *Nat Commun* 2023;14:6146.
- [32] Chen KJ, Madden DG, Mukherjee S, Pham T, Forrest KA, Kumar A, et al. Synergistic sorbent separation for one-step ethylene purification from a four component mixture. *Science* 2019;366(6462):241–6.
- [33] Cao JW, Mukherjee S, Pham T, Wang Y, Wang T, Zhang T, et al. One-step ethylene production from a four-component gas mixture by a single physisorbent. *Nat Commun* 2021;12:6507.
- [34] Laha S, Dwarkanath N, Sharma A, Rambabu D, Balasubramanian S, Maji TK. Tailoring a robust Al-MOF for trapping C₂H₆ and C₂H₂ towards efficient C₂H₄ purification from quaternary mixtures. *Chem Sci* 2022;13(24):7172–80.
- [35] Sun H, Chen F, Chen R, Li J, Guo L, Liu Y, et al. Customizing metal-organic frameworks by lego-brick strategy for one-step purification of ethylene from a quaternary gas mixture. *Small* 2023;19(21):2208182.
- [36] Lin RB, Wu H, Li L, Tang XL, Li Z, Gao J, et al. Boosting ethane/ethylene separation within isoreticular ultramicroporous metal-organic frameworks. *J Am Chem Soc* 2018;140(40):12940–6.
- [37] Li B, Wen H M, Cui Y, Zhou W, Qian G, Chen B. Emerging multifunctional metal organic framework materials. *Adv Mater* 2016;28(40):8819–60.
- [38] 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.
- [39] Jeong S, Kim D, Shin S, Moon D, Cho SJ, Lah MS. Combinational synthetic approaches for isoreticular and polymorphic metal-organic frameworks with

- tuned pore geometries and surface properties. *Chem Mater* 2014;26(4):1711–9.
- [40] Gao C, Liu S, Xie L, Ren Y, Cao J, Sun C. Design and construction of a microporous metal-organic framework based on the pillared-layer motif. *CrystEngComm* 2007;9(7):545–7.
- [41] Bruker. SAINT. Madison: Bruker AXS, Inc.; 2009.
- [42] Sheldrick GM. SADABS: program for empirical absorption correction. Gottingen: University of Gottingen; 1996.
- [43] Sheldrick GM. A short history of SHELX. *Acta Crystallogr Sect A Found Adv* 2008;64(Pt 1):112–22.
- [44] Xu J, Xia Y, Li Z, Chen H, Wang X, Sun Z, et al. Multi-physics instrument: total scattering neutron time-of-flight diffractometer at China Spallation Neutron Source. *Nucl Instrum Methods Phys Res Sect A* 2021;1013:165642.
- [45] Xiao Y, Liu T, Liu J, He L, Chen J, Zhang J, et al. Insight into the origin of lithium/ nickel ions exchange in layered Li(NixMnyCoz)O2 cathode materials. *Nano Energy* 2018;49:77–85.
- [46] Lv D, Zhou P, Xu J, Tu S, Xu F, Yan J, et al. Recent advances in adsorptive separation of ethane and ethylene by C2H6-selective MOFs and other adsorbents. *Chem Eng J* 2022;431(Pt 3):133208.
- [47] Krishna R. Synergistic and antis synergistic intracrystalline diffusional influences on mixture separations in fixed-bed adsorbents. *Precis Chem* 2023;1(2):83–93.