

MOF 材料高效乙烯分离性能的研究进展

王世敏 赵帅虎 冀禹轩 刘教 刘秀萍*

临沂大学材料科学与工程学院

DOI:10.12238/ems.v4i2.5091

[摘要] 乙炔/乙烯/乙烷(C_2 烃)混合气体中乙烯的分离提纯是石油化工行业极具挑战性的课题。相较于低温精馏法,基于固体吸附剂的吸附分离技术能耗低、效率高。比表面积大、孔结构及孔表面化学性质可调的金属-有机框架物(MOF)在乙烯吸附分离领域有广阔应用前景。本文主要从MOF材料的表面性质调控出发,介绍了其表面性质与乙烯分离性能的关系,总结了当前MOF材料分离乙炔的研究工作,并对MOF材料高效乙烯分离性能进行了展望。

[关键词] MOF; 乙烯; 分离纯化

中图分类号: TQ324.3 **文献标识码:** A

Research Progress on High-efficiency Ethylene Separation Performance by MOF Materials

Shimin Wang Shuaihu Zhao Yuxuan Ji Ao Liu Xiuping Liu*

School of Materials Science and Engineering, Linyi University

[Abstract] The separation and purification of ethylene from a mixture of acetylene, ethylene and ethane (C_2 hydrocarbon) is a challenging subject in petrochemical industry. Compared with low temperature distillation, separation technique based on solid adsorbents features low energy consumption and high efficiency. Owing to its large surface area, adjustable pore structure and surface properties, metal-organic frameworks (MOF) have a broad application prospect in ethylene adsorption and separation. Starting from controlling of the surface properties of MOF materials, this paper introduces the relationship between its surface properties and ethylene separation performance, summarizes the current research work on the separation of ethylene by MOF materials, and gives an outlook on the high-efficiency ethylene separation performance by MOF materials.

[Key words] MOF; ethylene; separation and purification

引言

能源短缺和环境污染严重制约当前人类社会的发展^[1]。作为清洁能源和基础化学品的重要组成部分,烷烃、烯烃、炔烃等轻烃已逐步成为能源和资源的“明星”^[2]。其中,乙烯是世界上最重要的化学原料之一,是制备聚乙烯、环氧乙烷和苯乙烯等高附加值有机化学品的基本原料,75%以上的石化产品由乙烯制备。人类对乙烯的需求以较高的速率逐年增长,如2021年我国的乙烯产量高达2825.7万吨,较2012年(1486.8万吨)提升1339万吨^[3]。当前乙烯主要通过石脑油的蒸汽裂解和乙烷脱氢获得,所得产物组成均为乙烯、乙炔、乙烷等多元混合物。然而实际的下游衍生品对乙烯的纯度要求非常高(>99.9%),因为混合气中的乙炔、乙烷易造成乙烯聚合催化剂中毒和聚合反应停止等后果^[4]。因此,实现 C_2 烃中乙烯的高效分离是保证其有效应用的关键^[5]。

C_2 烃具有极其相似的分子尺寸、沸点和相对挥发度,同时乙烯的四极矩和分子尺寸介于乙炔和乙烷之间,使得乙炔/乙烯/乙烷中乙烯的分离纯化非常困难^[6]。目前工业上要得到高纯度

乙烯(99.9%),需要用催化加氢或溶剂萃取的方法除去混合气体中的乙炔,并用低温精馏的方法除去混合气体中的乙烷。这些传统分离方法需要昂贵的催化剂,精度低、需多步完成、运行能耗物耗大^[7]。据统计乙炔和丙烯的分离纯化需要消耗全球耗能总量的0.3%,这一巨大的能耗需求迫使人类寻求更加经济快捷的混合气体分离方法。因此,节约能耗、实现常温常压下轻烃的高效分离是当前亟待解决的问题。吸附分离法是节能高效的分离技术,操作条件简单、温和无污染,是极具潜力的替代方法^[8]。吸附分离技术的关键在于高效吸附剂的设计合成。金属-有机框架(MOF)材料,由无机金属离子(簇)与有机配体通过配位键自组装形成,其结构和表面化学性质可通过框架化学和晶体工程等方法进行调控,使其能精准识别 C_2 烃分子之间的微小差异,在 C_2 烃的吸附与分离领域显示出广阔的应用前景^[9-11]。

1 MOF材料的吸附分离机制

一般来说,石油基化合物分子通过物理吸附在孔隙内,主要通过范德华力、静电相互作用、 π 络合和氢键相互作用等与MOF

骨架相互作用。通常,空间、热力学、动力学MOF的客体吸附中存在效应或其组合,并且这些分离过程可以通过不同的微观机制提供分子分离,吸附分离的机理包括以下几个方面^[12-13]:

(a) 分子筛效应:从混合烃化合物中分离某些物质是基于一种空间机制,轻烃的大小和形状具有一定差异,只有分子尺寸相吻合的分子才能够进入孔道中,进而分离;(b) 热力学平衡分离:分离性能主要取决于MOF孔道表面与混合烃化合物分子的相互作用强度(相对亲和力),以吸附焓的形式存在,通常表现为对目标分子的相对优吸附,其强烈增强的主客体相互作用;(c) 动力学驱动分离:根据它们在MOF孔道中的不同扩散速率,扩散速率大的优先被吸附到孔道中;(d) 构象驱动分离:分离是通过有效控制MOF孔腔中客体的构象来实现的,这是由空间或堆积效应而不是主客体亲和力控制的。也就是说,MOF的孔/笼容纳了更有效的填充物质,而其他物质则不然;(e) 框架柔性驱动分离:某些吸附过程只能发生在特定的压力范围之下,当改变压力,柔性MOF的结构可转换性在外部刺激时发生“门打开或呼吸效应”类型的结构变化,即由MOF的密实相的孔道结构变为多孔相态。

2 乙炔/乙烯和乙烯/乙烷两组分中乙烯的分离

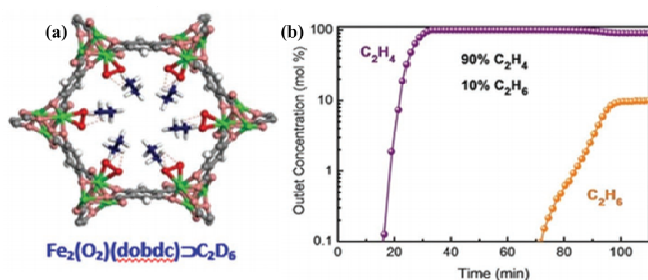


图1 (a) 由中子粉末衍射确定的吸附乙烷后的结构

(b) 在298 K和1.01 bar条件下, $\text{Fe}_2(\text{O}_2)(\text{dobdc})$ 填充的吸附床对 $\text{C}_2\text{H}_4/\text{C}_2\text{H}_6$ (10/90) 混合物的穿透曲线。

MOF应用于轻烃吸附分离具有比传统分离方法能耗低、效率高的优势,已成为近年来气体吸附分离领域的研究热点。目前对 C_2 烃分离的研究主要集中在双组分气体(如乙炔/乙烯和乙烯/乙烷),并取得了较好的研究成果。通过精确调控MOF的孔径尺寸和孔道表面化学性质,引入易于生成氢键、静电作用的功能基团,选择性增强MOF与乙炔和乙烷的相互作用,实现对乙烯的分离提纯。如具有不饱和金属位点的MOF材料可通过 π 络合作用实现分离, Cu-BTC 具有较高的乙烯和乙烷吸附容量,其分离选择性在2左右^[14]。系列MMOF-74($\text{M}=\text{Co}, \text{Mn}, \text{Mg}, \text{Fe}, \text{Ni}, \text{Zn}, \text{etc.}$)的孔道表面具有高密度不饱和金属位点,表现出优异的烯烃/烷烃的吸附分离性能。如Bao^[15]等人最先将 MgMOF-74 应用于 $\text{C}_2\text{H}_4/\text{C}_2\text{H}_6$ 分离研究中,不饱和 Mg 位点可与 C_2H_4 产生强 π 络合相互作用,表现出较强的 $\text{C}_2\text{H}_4/\text{C}_2\text{H}_6$ 分离性能。MMOF-74系列材料中 FeMOF-74 的 $\text{C}_2\text{H}_4/\text{C}_2\text{H}_6$ 分离效果最好,主要是由于富集在孔道表面的高自旋 Fe^{2+} 与 C_2H_4 强键能作用^[16]。通过孔道表面的功能位点与乙烷、乙炔等产生多重氢键相互作用可有效实现乙烯的分离,如Cui课题组^[17]报道的 SIFSIX-1-Cu , 通过 $\text{C-H}\cdots\text{F}$ 强氢键作用选择性吸附

乙炔,在常温下表现出当前最高的 $\text{C}_2\text{H}_2/\text{C}_2\text{H}_4$ 吸附比 (39.7~44.8)。

Chang课题组^[18]基于孔径调控设计合成 MIL-53-NDCA , 乙炔与MOF骨架间的多重 $\text{C-H}\cdots\pi$ 相互作用,使其表现出优异的乙炔吸附性能 (4.24 mmol g^{-1}) 和乙烷/乙烯分离性能 (1.53)。郭文跃课题组^[19]基于理论计算,通过调控MOF孔径及骨架电荷分布,筛选得到 $\text{SU-101}(\text{Al})$, 成功实现二氧化碳/乙炔和二氧化碳/乙烯混合气体中二氧化碳的反向吸附分离,并阐明了孔道尺寸及孔道表面电荷分布对二氧化碳/ C_2 分离的作用机制。Chen等人^[20]在含有不饱和 Fe 位点的 $\text{Fe}_2(\text{dobdc})$ 中引入过氧基团构筑稳定 $\text{Fe}_2(\text{O}_2)(\text{dobdc})$, 表现出当前最高的 $\text{C}_2\text{H}_6/\text{C}_2\text{H}_4$ (4.4) 分离选择性。Schröder等人报道了 NOTT-300 在乙炔/乙烯/乙烷分离中的应用^[21], 研究表明 NOTT-300 对 $\text{C}_2\text{H}_4/\text{C}_2\text{H}_6$ 的 IAST 选择性达到当前最高 (48.7); 与一些含不饱和金属位点的MOF材料相比,含有功能基团和不饱和 Al 位点的 NOTT-300 在潮湿环境中更具应用价值。

3 乙炔、乙烯和乙烷三组分中乙烯的分离

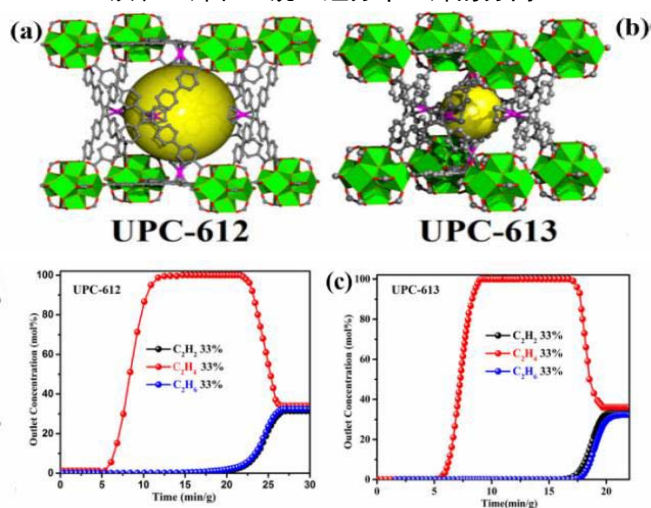


图2 (a) UPC-612 和 UPC-613 单位立方体笼子的三维视图, (b) 和 (c) 分别是填充 UPC-612 和 UPC-613 对 $\text{C}_2\text{H}_2/\text{C}_2\text{H}_4/\text{C}_2\text{H}_6$ (33%/33%/33%) 的刺穿曲线。

通常,在化工生产中乙炔/乙烯/乙烷是共存的,因此 C_2 烃三组分中乙烯的分离更有实际指导意义。目前从 C_2 烃三组分中直接分离提纯乙烯还存在巨大挑战性,由于乙烯 ($1.5 \times 10^{-26} \text{ esucm}^2$ 和 $4.1 \text{ \AA}$) 的四极矩和动力学直径居于乙炔 ($7.2 \times 10^{-26} \text{ esucm}^2$ 和 $3.3 \text{ \AA}$) 和乙烷 ($0.65 \times 10^{-26} \text{ esucm}^2$ 和 $4.4 \text{ \AA}$) 中间,且双组分分离性能优异的MOF材料不一定适合三组分混合气体的分离,例如, SIFSIX-1-Cu 中 C_2 烃吸附性能强弱为乙炔>乙烯>乙烷,乙烯吸附量处于乙炔和乙烷之间,因此无法实现 C_2 烃混合气中乙烯的一步分离提纯。研究表明,基于乙炔/乙烯/乙烷分子结构和物化性质的差异,通过形成多重氢键和范德华力特异性吸附乙炔和乙烷而构建特定孔道结构的吸附剂,可实现 C_2 烃三元混合气体中乙烯的分离提纯。构筑可以与乙炔、乙烷形成特异氢键和范德华相互作用的吸附位点是高效分离乙烯的有效策略, Lu课题组^[23]报道了一种具有一维孔道结构 ($\sim 8 \text{ \AA}$) 的 Co 基 TJT-100 , 通过孔道表面未配位的羧基氧原子、配位水分子和 $(\text{CH}_3)_3\text{NH}^+$,

与乙炔分子形成 $O \cdots H-C \equiv C-H \cdots O$ 多重氢键,与乙烷分子通过C-H键形成强于乙烯的弱相互作用,优先吸附乙炔和乙烷,实现乙烯的“一步法”分离提纯。Chen课题组^[24]构筑具有两种笼状结构的Mn基NPU-1,其中一种笼通过双重氢键作用特异性吸附乙炔,而乙烷则通过多重非共价作用吸附于另一种笼中,从而实现C₂烃中乙烯的一步分离。Chen等人^[25]基于Th6二级构建单元和四唑基连接体构建Azole-Th-1,乙炔、乙烷与Azole-Th-1骨架之间存在较强的范德华相互作用,能够将C₂H₂/C₂H₄/C₂H₆中的乙烯高效分离(纯度超过99.9%)。同时选择性增强乙炔和乙烷与MOF的相互作用可有效分离乙烯,如孙道峰课题组^[26]通过引入环戊二烯钴制备了新型MOF材料UPC-612和UPC-613,功能基团环戊二烯钴的引入能够选择性增加框架于乙炔和乙烷的相互作用力,还可以将立方笼进一步分割成两部分,形成类似球形的作用力面,进一步增加气体与框架的相互作用,实现了C₂烃中乙烯的一步纯化。Hu课题组^[27]报道了一种MOF骨架NUM-9,NUM-9可以很好分离C₂H₆/C₂H₂/C₂H₄(9:1:90, v/v/v)中的C₂H₄,通过GCMC计算揭示了该MOF分离机理是主客体之间作用的差异。通过目前的五个用于C₂烃中乙烯的分离研究发现,当前MOF材料的乙烯分离性能还不够理想,乙炔和乙烷突破时间较短,即乙炔和乙烷的吸附容量不高,实现吸附容量和吸附选择性的平衡是进一步提升乙烯分离性能的有效方法;且存在MOF稳定性较差、金属成本高的问题。因此,如何设计开发低成本、高性能、高稳定性的MOF吸附剂,是实现C₂烃三元混合气体分离,尤其是直接分离提纯乙烯的关键。

4 结论与展望

实现乙烯的高效吸附分离,对下游产品的开发和有效利用意义重大。本文综合评述了MOF孔道表面性质在乙烯分离纯化中的应用及相应的作用机理。MOF能精准识别C₂烃分子之间的微小差异,与MOF的表面化学性质对其分子识别有着决定性的影响。通过设计调控MOF的孔道表面化学环境选择性增强骨架与乙烷和乙炔的相互作用,可实现乙烯的直接分离。虽然MOF材料有许多优点,但同时也存在着稳定性较差,成本高,难以规模化生产等不足,因此未来高性能的MOF材料还需进一步探索。

[参考文献]

- [1] J. Li, G. Wang, L. Ma, L. Hou, Y. Wang, Z. Zhu. ACS Appl. Mater. Interfaces, 2021, 13, 102–4109.
- [2] C. H. He, Y. Wang, Y. Chen, X. Wang, J. Yang, L. Li, J. Li. Chem. Eng. J., 2021, 403, 126428–126435.
- [3] D. Lv, P. Zhou, J. Xu, S. Tu, F. Xu, J. Yan, H. Xi, W. Yuan, Q. Fu, X. Chen, Q. Xia. Chem. Eng. J., 2022, 431, 133208–133229.
- [4] <https://www.huaon.com/channel/trend/787936.html>.
- [5] P. Liu, Y. Wang, L. Chen, J. Yang, X. Wang, L. Li, J. Li. Sep. Purif. Technol., 2021, 276, 119284.
- [6] 王隆杰, 范鸿川, 秦渝, 等. 金属有机框架材料在分离分析领域的研究进展. 高等学校化学学报, 2021, 4, 1167–1176.
- [7] J. Li, L. Jiang, L. Sun, A. Kirchon, B. Li, Y. Li, H. -C. Zhou. J. Am. Chem. Soc., 2019, 141, 3807–3811.

- [8] S. Fan, Y. Li, Y. Wang, J. Wang, Y. Xue, H. Li, S. Li, Q. Zhai. Chem., 2021, 160, 18473–18482.
- [9] W. Fan, X. Zhang, Z. Kang, X. Liu, D. Sun. Chem. Rev., 2021, 440, 213968–214022.
- [10] J. Zhang, Y. Y. Xue, P. Zhang, H. Li, Y. Wang, J. Xu, S. Li, Q. Zhai. Cryst. Growth Des., 2022, 22, 469–477.
- [11] Q. L. Qian, X. Gu, J. Pei, H. Wen, H. Wu, W. Zhou, B. Li, G. -D. Qian. J. Mater. Chem. A, 2021, 9, 9248–9255.
- [12] J. R. Li, J. Sculley, H. C. Zhou. Chem. Rev., 2011, 112, 869–932.
- [13] M. Gehre, Z. Guo, G. Rothenberg, S. Tanase. Chem. Sus. Chem., 2017, 10, 3947–3963.
- [14] V. Martins, A. M. Rebeiro, A. Ferreim, et al. Sep. Purif. Technol., 2015, 149, 445–456.
- [15] Z. Bao, S. Alnemrat, L. Yu, L. Vasiliev, Q. Ren, X. Lu, S. Deng. Langmuir, 2011, 27, 13554–13562.
- [16] E. D. Bloch, W. L. Queen, R. Krishna, J. M. Zadrozny, C. M. Brown, J. R. Long. Science, 2012, 335, 1606–1610.
- [17] X. Cui, K. Chen, H. Xing, Q. Yang, R. Krishna, Z. Bao, H. Wu, W. Zhou, X. Dong, Y. Han, B. Li, Q. Ren, M. J. Zaworotko, B. Chen. Science, 2016, 353, 141–144.
- [18] K. H. Cho, G. W. Yoon, G. H. Lee, G. C. Kim, K. Kim, U. H. Lee, M. Choi, W. K. Kwak, G. -S. Chang. J. Mater. Chem. A, 2021, 9, 14593–14600.
- [19] C. Hao, H. Ren, H. Zhu, Y. Chi, W. Zhao, X. Liu, W. Guo. Sep. Purif. Technol., 2022, 290, 120804.
- [20] L. B. Li, R. B. Lin, R. Krishna, H. Hao, S. C. Xiang, H. Wu, J. P. Li, W. Zhou. Science, 2018, 362, 443–446.
- [21] S. Yang, A. J. Ramirez-cuesta, R. Newby, et al. Nature Chem., 2014, 7, 121–129.
- [22] X. Gu, J. Wang, E. Wu, H. Wu, W. Zhou, G. Qian, B. Chen, B. Li. J. Am. Chem. Soc., 2022, 144, 2614–2623.
- [23] H. -G. Hao, Y. -F. Zhao, D. -M. Chen, J. -M. Yu, K. Tan, S. Ma, Y. Chabai, Z. -M. Zhang, J. -M. Dou, Z. -H. Xiao, G. Day, H. -C. Zhou, T. -B. Lu. Angew. Chem. Int. Ed., 2018, 57, 16067–16071.
- [24] B. Zhu, J. -W. Cao, S. Mukherjee, T. Pham, T. Zhang, T. Wang, X. Jiang, K. A. Forrest, M. J. Zaworotko, K. -J. Chen. J. Am. Chem. Soc., 2021, 143, 1485–1492.
- [25] Z. Xu, X. Xiong, J. Xiong, R. Krishna, L. Li, Y. Fan, F. Luo, B. Chen. Nat. Commun., 2020, 11, 3163.
- [26] Y. Wang, C. Hao, W. Fan, M. Fu, X. Wang, Z. Wang, L. Zhu, Y. Li, X. Lu, F. Dai, Z. Kang, R. Wang, W. Guo, S. Hu, D. Sun. Angew. Chem. Int. Ed., 2021, 60, 11350–11358.
- [27] S. -Q. Yang, F. -Z. Sun, P. Liu, L. Li, R. Krishna, Y. -H. Zhang, Q. Li, L. Zhou, T. -L. Hu. ACS Appl. Mater. Interfaces, 2021, 13, 962–969.

作者简介:

王世敏(2000—),男,汉族,山东郓城人,本科,研究方向:有序多孔材料的吸附分离研究。