

UTSA-280 的氨改性以及 C₂H₄/C₂H₆ 分离性能研究

陈杨^a 杜亚丹^a 王勇^a 刘普旭^a 李立博^{*,a,b} 李晋平^{a,b}

(^a 太原理工大学化学化工学院 气体能源高效清洁利用山西省重点实验室 太原 030024)

(^b 太原理工大学 煤科学与技术教育部和山西省重点实验室 太原 030024)

摘要 炼厂干气中回收乙烯是拓宽 C₂H₄ 来源的有效途径, 但 C₂H₄ 和 C₂H₆ 物理性质和分子尺寸非常接近, 分离困难. 金属有机骨架材料(MOFs)近年来在低碳烃分离领域展现出广阔的前景. 本工作采用氨吸附改性调节 UTSA-280 的结构, 通过一维直孔道大小的调节实现 C₂H₄/C₂H₆ 的高效分离. 改性后的 UTSA-280 具有独特的超微孔结构能提升 C₂H₄ 的吸附, 而完全不吸附稍大的 C₂H₆, 实现理想的 C₂H₄/C₂H₆ 吸附选择性(>1000). 结果表明, 改性后的 UTSA-280 的 C₂H₄ 吸附量可提高至 2.83 mmol/g, 与未改性的材料相比增加 29%, 并且能阻挡 C₂H₆ 的吸附, 最终达到 >1200 的 C₂H₄/C₂H₆ 选择性. 蒙特卡罗分子模拟(GCMC)计算 C₂H₄/C₂H₆ 混合气体(1:1)的吸附得出, 改性后 UTSA-280 孔内的 C₂H₄ 吸附相比于 C₂H₆ 具有更多的吸附分布. 通过 C₂H₄/C₂H₆ 混合气体穿透实验测试, 改性后的 UTSA-280 材料能展现出 48 min 以上的分离时间, 相比于未改性的材料, 分离性能提升近 1 倍.

关键词 金属有机骨架材料; 氨改性; C₂H₄/C₂H₆ 分离; 选择性

Ammonia Modification on UTSA-280 for C₂H₄/C₂H₆ Separation

Chen, Yang^a Du, Yadan^a Wang, Yong^a Liu, Puxu^a Li, Libo^{*,a,b} Li, Jinping^{a,b}

(^a College of Chemistry and Chemical Engineering, Shanxi Key Laboratory of Gas Energy Efficient and Clean Utilization, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024)

(^b Key Laboratory of Coal Science and Technology, Ministry of Education and Shanxi Province, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024)

Abstract Recovering C₂H₄ from refinery gas is an effective way to broaden the source of ethylene. However, it's a challenging task to separate C₂H₄ and C₂H₆ due to their very close physical properties and molecular size. Metal-organic frameworks (MOFs) are shown broad prospects in the field of light hydrocarbon separation in recent years. In this work, NH₃ is used to modify the structure of UTSA-280, the efficient separation of C₂H₄/C₂H₆ can be achieved through the adjustment of one-dimensional channels. UTSA-280 has undergone stepwise adsorption of ammonia gas at 298 K and 100 kPa. After partial ammonia removal, we obtained the modified UTSA-280 that ammonia adsorption modification with a mass loading of 5.6% for UTSA-280-M1 and 2.8% for UTSA-280-M2. The NH₃ modified UTSA-280 shows a unique ultramicroporous structure that can enhance the adsorption of C₂H₄ and does not adsorb the slightly larger C₂H₆, achieving the ideal C₂H₄/C₂H₆ adsorption selectivity (more than 1000). Ammonia molecules play the role of perfectly adjusting the size of one-dimensional channels and realize the ideal screening effect of C₂H₄/C₂H₆. The C₂H₄ adsorption capacity of NH₃ modified UTSA-280-M2 can be improved to 2.83 mmol/g at 298 K and 100 kPa (an increase of 29% compared with initial material). And its ultramicroporous structure can fully block the adsorption of C₂H₆, which finally achieves a C₂H₄/C₂H₆ selectivity over 1200. Grand Canonical Monte Carlo (GCMC) simulation of C₂H₄/C₂H₆ mixed gases (equal volume) adsorption results showed that the modified UTSA-280 had more C₂H₄ adsorption distribution in the mixed components than C₂H₆. Through the C₂H₄/C₂H₆ mixed gases breakthrough test at 298 K, NH₃ modified UTSA-280-M2 shows a separation time of more than 48 min, which is more than the initial 25 min. Compared with the unmodified material, the separation performance is nearly doubled. Scalable synthesis, stable structure, and the advantages of controllable performance after ammonia modification have prompted this material to have great prospects in the industrialization of C₂H₄/C₂H₆ separation.

Keywords metal-organic frameworks; NH₃ modification; C₂H₄/C₂H₆ separation; selectivity

1 引言

乙烯(C₂H₄)是世界上生产量和消费量最大的化学产

品之一, 在石化工业中有举足轻重的作用^[1,2]. C₂H₄ 的产量是衡量一个国家石油化工水平的重要标志, 我国的 C₂H₄ 产能长期位居世界第二, 仅次于美国. 虽然全球

* E-mail: lilibo908@hotmail.com

Received April 29, 2020; published May 24, 2020.

Supporting information for this article is available free of charge via the Internet at <http://sioc-journal.cn>.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 21908155, 21922810), Natural Science Foundation for Young Scientists of Shanxi Province (No. 201901D211053) and the Scientific and Technological Innovation Programs of Higher Education Institutions in Shanxi.

项目受国家自然科学基金(Nos. 21908155, 21922810)、山西省青年科技研究基金(No. 201901D211053)和山西省高等学校科技创新项目资助。

C_2H_4 产能不断增加, 但是 C_2H_4 终端需求持续快速增长, 使得全球 C_2H_4 市场存在供需紧张, 需求持续旺盛. 以中国为例, 2018 年我国 C_2H_4 总产能达 2500 万吨, 较十年前增加近 1500 万吨. 然而 C_2H_4 的当量消费量从 2008 年的 2100 万吨增至 2017 年的 4100 万吨, 呈现近乎翻倍的增长, 产量仍难以满足消费量需求^[3,4]. 长期以来我国 C_2H_4 对外依存度高, 近十年来对外依存度均超过 50%, 急需拓宽 C_2H_4 来源以填补我国 C_2H_4 供需缺口^[5,6].

炼厂干气中富含乙烯(C_2H_4)、乙烷(C_2H_6)和甲烷(CH_4)等轻质烃, 其中, C_2H_4 含量可达 14%~22%^[7,8]. 据统计, 我国每年催化裂化装置产生超过 520 万吨的炼厂干气, 虽然炼厂干气中的轻烃具有较高的利用价值, 但整体工业利用率低, 通常当作燃料气或放火炬烧掉, 造成了严重的资源浪费和环境污染^[9]. 面对国内 C_2H_4 工业的供需缺口, 合理扩大 C_2H_4 原料来源, 回收炼厂干气中的 C_2H_4 资源, 既可缓解我国 C_2H_4 的供求矛盾, 也可提高炼油企业的竞争力. 但炼厂干气中 C_2H_4 含量较低, 常规的低温精馏分离工艺, 投资成本大, 能耗高, 并不适用. 并且, 广泛存在的 C_2H_6 (12%~15%) 与 C_2H_4 物理性质和分子尺寸非常接近, 在沸点和分子动力学直径上仅有较小的区别: C_2H_6 (184.55 K, 0.4443 nm); C_2H_4 (169.42 K, 0.4163 nm). 传统吸附剂选择性较低, 现阶段采用吸附分离方式用于 C_2H_4 回收仍存在很大的提升空间^[10~12]. 由此, 寻求和制备高选择性 C_2H_4 吸附剂对炼厂干气中 C_2H_4 的高效回收具有重要意义^[13].

近年来, 金属有机骨架材料(MOFs)由于具有大的比表面积、均一的孔道和可调变的结构等特点^[14~17], 在气体吸附分离领域展现出尤为突出的性能^[18~21]. 其中由钙和方酸构成的 UTSA-280 (Ca(squarate))材料在分离 C_2H_4/C_2H_6 时展现出优异的吸附选择性, 其刚性一维通道的超微孔结构能起到分子筛分的作用, 允许 C_2H_4 通过而完全阻止 C_2H_6 , 达到非常好的 C_2H_4/C_2H_6 分离效果^[22]. 另外, 由于该材料具有易大批量制备、稳定性好、选择性高等优点, 显示出工业化应用的潜力. 但是, 对比陈邦林课题组^[22,23]和鲍宗必等^[24]的研究发现, UTSA-280 在使用过程中, 需精准调控活化条件, 才能实现高的分离性能. 一旦活化过程中孔结构控制不当, 便会导致 C_2H_4 吸附量降低, C_2H_6 吸附量明显升高, 从而严重影响分离效果. 文献指出^[23], UTSA-280 在 90 °C 高真空下活化 15 h 后, 其对 C_2H_4 和 C_2H_6 的吸附量都较低; 当活化温度提升到 103 °C 时, 其 C_2H_4 的吸附约为 2 mmol/g, C_2H_4/C_2H_6 (1:1)的选择性高于 103, 是较好的活化条件; 倘若活化温度提升至 115 °C, C_2H_6 的吸附量会明显上升, 导致 C_2H_4/C_2H_6 选择性明显降低. 另外, 鲍宗必等^[24]的研究表明, UTSA-280 在 100 °C 高真空活化 12 h 后, C_2H_4 的吸附量能达到 2.25 mmol/g, 但 C_2H_6 的吸附量也会突破 1.2 mmol/g, 最终 UTSA-280 的 C_2H_4/C_2H_6 选择性仅为 5.9. 由此可见, UTSA-280 的活化条件会显著影响 C_2H_4/C_2H_6 的吸附和分离性能, 使得

C_2H_4 的高吸附量和 C_2H_6 的低吸附量难以兼顾, 苛刻的活化处理条件, 不利于实际的工业操作. 因此, 如何合理有效地对 UTSA-280 材料进行孔道调节, 是实现其最佳分离性能的关键^[25].

本工作采用氨气吸附改性的方式, 对 UTSA-280 的孔道进行了进一步调节(图 1). 不仅在结构的一维直孔道中创造了更适合 C_2H_4 吸附的孔型筛分效果, 并且结合的氨分子占据 C_2H_6 的吸附空间, 同时降低了 C_2H_6 的吸附. 经过有效的氨吸附改性, C_2H_4 的吸附量提升至 2.83 mmol/g(较改性前增加 29%), 同时 C_2H_6 的吸附量无增加, C_2H_4/C_2H_6 的选择性超过 1000, 实现了对 C_2H_4/C_2H_6 混合气体的高选择性分离.

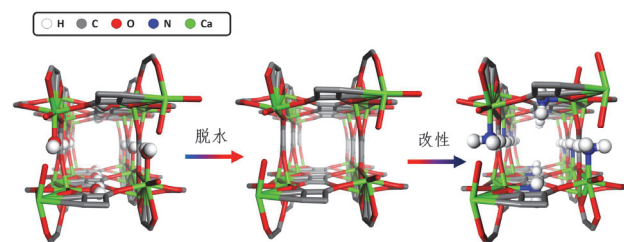


图1 UTSA-280 材料的脱水及氨吸附改性后的结构变化示意图

Figure 1 Structure changes on UTSA-280 caused by H_2O removal and NH_3 modified

2 结果与讨论

2.1 材料表征

采用粉末 X 射线衍射(PXRD)技术对制备、活化、改性以及气体吸附后的 UTSA-280 样品进行了表征(图 2). 从图 2 中可以看出, 制备的 UTSA-280 样品的 PXRD 图谱与模型图谱的特征峰完全一致, 主峰强度较高, 说明制备的 UTSA-280 材料具有较高的纯度. 样品经 160 °C 活化后的特征峰没有变化, 证明活化时结构稳定性好, 高温处理后依旧保持原有晶型. 从氨改性以及 C_2H_4/C_2H_6 吸附后的 PXRD 图谱可以看出, 强极性分子 NH_3 对 UTSA-280 的结构没有破坏作用, 其在吸附气体

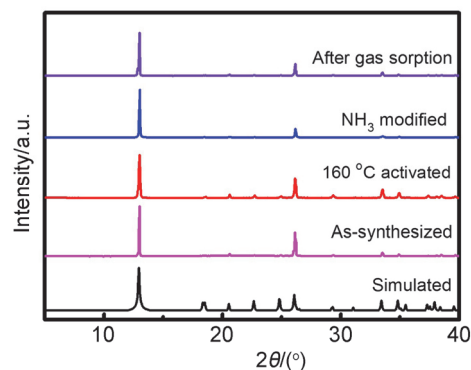


图2 UTSA-280 材料的制备、活化、改性和气体吸附后的对应 PXRD 图谱

Figure 2 PXRD patterns of UTSA-280 material after synthesized, activated, modified and gas sorption

后也没有结构的变化. 由此表明, UTSA-280 高稳定的结构可在活化、改性和吸附过程中保持完整, 有效避免在实际应用过程中大多数 MOFs 材料结构易破坏, 稳定性较差的问题^[26-28].

通过 UTSA-280 材料的热重曲线和差热分析曲线(图3)可以看出, 材料的热重曲线出现多个失重阶梯, 对应于材料客体水分子的脱除和结构的分解. 在 30~50 °C 的升温过程中, 材料的质量有缓慢损失, 温度升至 80 °C 后失重加快, 直至 120 °C 左右完成第一阶段失重过程, 此阶段 10% 的失重为结构孔道中水分子的脱除. 材料在 120~320 °C 的温度范围会脱除结构中配位水分子, 随着水分子的脱除, C₂H₄ 吸附量逐渐上升, 但如果配位水完全脱除, 则 C₂H₄/C₂H₆ 吸附选择性会显著降低, 配位水分子的脱除没有明显的阶梯, 所以仅依靠温度和升温速率方式难以进行精确控制. 当温度升高至 320~480 °C 温度区间, 出现失水后材料的稳定平台, 后续温度的升高会导致材料的分解, 放出大量热量. 由此看出, UTSA-280 的最终分解温度达 480 °C, 说明该材料具有高的热稳定性^[29,30].

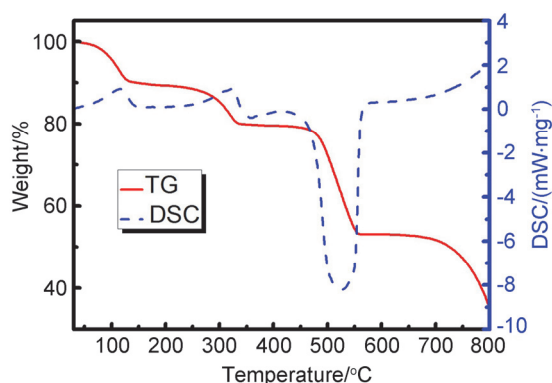


图3 UTSA-280 材料的热重曲线和差热分析曲线
Figure 3 TG and DSC curves for as-synthesized UTSA-280

制备、活化及改性后 UTSA-280 的红外图谱由图4所示. 从图中可以看出, UTSA-280 在活化前后以及改性前后都具有相近的振动峰, 说明了其保持原有的官能团及结构. 主要的变化在于制备的 UTSA-280 结构中包含大量水分子, 所以在波长 3000~3500 cm⁻¹ 之间有很强并且很宽的水分子振动峰. 在活化脱水后, 材料的这部分水分子振动峰明显减少, 由此验证结构中大部分的水分子被脱除. 氨改性后的 UTSA-280 在 3250~3400 cm⁻¹ 之间多出了数个稍有凸起的振动峰, 此部分峰的出现归因于 UTSA-280 改性后结构中吸附并结合了大量氨分子^[31,32], 由此说明了 UTSA-280 材料氨改性后氨分子与结构的结合.

2.2 吸附性能测试和模拟

为了考察 UTSA-280 材料的氨气吸附情况, 我们进行了吸附脱附测试, 如图5所示. 由于材料在完全活化后

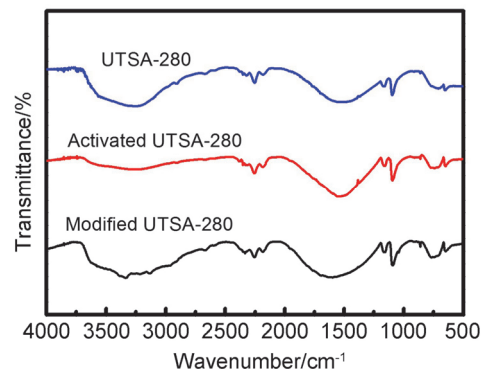


图4 合成及氨改性后 UTSA-280 的红外图谱
Figure 4 IR spectra of UTSA-280 that as-synthesized and NH₃ modified

暴露了钙的金属位点, 当在低压进入少量氨气时, 即会在不饱和金属空位上产生大量的吸附效果, 在 2.5 kPa 时即有高达约 7 mmol/g 的氨吸附量. 随压力升高至 50 kPa 的过程中, 吸附量会有缓慢的提升, 50 kPa 时的平衡吸附量达 9.4 mmol/g. 在压力从 50 kPa 升至 60 kPa 的过程中, 从吸附曲线上可以观察到明显的阶梯吸附现象, UTSA-280 材料有一个较高吸附容量的提升, 从 9.4 mmol/g 提升至约 12 mmol/g. 这部分增量归功于 UTSA-280 的超微孔结构, 压力升高时, 孔道内氨分子之间的相互作用力增加, 形成分子间氢键并容纳更多的氨分子^[33,34]. 由于 UTSA-280 的孔容和孔径较小, 后续压力继续提升并不会产生更显著的吸附效果, 最终在 100 kPa 时的吸附量为 12.4 mmol/g. 从图5中的脱附曲线看出, 由于氨分子之间的相互作用, 压力从 60 kPa 降到 30 kPa 过程中会有一个脱附滞后环, 当压力降到 3 kPa 时仍有 7 mmol/g 左右强吸附作用的氨气没有被脱除. 从氨吸附后 UTSA-280 材料的热重曲线可以看出(图S1), 这部分强吸附作用的氨分子与金属的结合非常牢固, 温度超过 200 °C 之后才能完全脱除(失重约 10%), 说明氨分子在金属空位上产生了强的结合^[35,36].

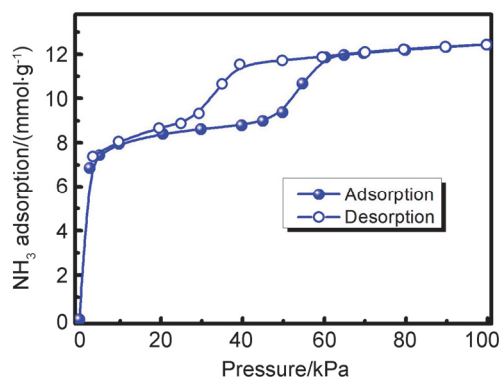


图5 UTSA-280 材料在 298 K 的氨气(NH₃)吸附脱附等温线
Figure 5 Ammonia (NH₃) adsorption-desorption isotherms for UTSA-280 at 298 K

为考察 UTSA-280 改性后 C_2H_4 和 C_2H_6 吸附性能的改变情况, 我们进行了 UTSA-280, UTSA-280-M1、UTSA-280-M2 三种材料的 C_2H_4/C_2H_6 吸附测试. 从图 6 中可以看出, 三种材料的 C_2H_4 吸附符合 I 型吸附等温线, 吸附量随着压力的提升而增加. UTSA-280 经文献报道方式活化后, 在 100 kPa 时 C_2H_4 的吸附量能达到 2.2 mmol/g, 与文献报道的相当^[23,24]; 然而, 由于 UTSA-280 活化过程中孔难以精确调控, 100 kPa 时也会有 0.15 mmol/g C_2H_6 的吸附. 氨改性后 UTSA-280-M1 材料在低压时 (<20 kPa) 的吸附量有明显提高, 这是由于氨改性后的 MOFs 功能化结构形成的孔型筛分, 对 C_2H_4 吸附作用增强^[37~39], 提升了材料在低压时的吸附能力. 然而, 由于氨改性后孔道会变小, 会完全阻挡 C_2H_6 的进入, 从而达到了完全不吸附 C_2H_6 的效果. 从 UTSA-280-M2 的 C_2H_4/C_2H_6 吸附曲线可以看出, 氨改性同样实现了完全阻挡 C_2H_6 的作用. 进一步优化氨气的负载量得到 UTSA-280-M2, 随着氨分子的脱除, 释放了更多的孔道吸附体积, 因此该材料在低压和 100 kPa 时的 C_2H_4 吸附量都有明显提升, 相比于未改性的 UTSA-280, 在 298 K 和 100 kPa 条件下, UTSA-280-M2 的 C_2H_4 吸附量提升至 2.83 mmol/g (提高 29%), 并且材料的 C_2H_4 吸附稳定性好, 三次循环测试后都没有吸附量的损失 (图 S2). 另外, 图 S3 中的 C_2H_4 动力学吸附曲线以及得到的扩散速率表明改性后 UTSA-280-M2 在低压时的 C_2H_4 吸附扩散明显高于 UTSA-280, 更易达到吸附平衡.

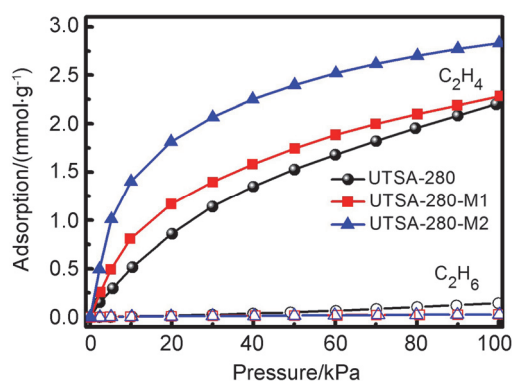


图 6 UTSA-280(球形点)、UTSA-280-M1(方形点)、UTSA-280-M2(三角点)三种材料在 298 K 的 C_2H_4 (实心点)和 C_2H_6 (空心点)吸附等温线
Figure 6 C_2H_4 (solid points) and C_2H_6 (hollow points) adsorption isotherms for UTSA-280 (spherical points), UTSA-280-M1 (square points) and UTSA-280-M2 (triangle points) at 298 K

为了确认 C_2H_4 和 C_2H_6 分子在结构中的吸附位置, 我们利用 GCMC 方法考察了 C_2H_4/C_2H_6 (体积比 1:1) 混合气体在 UTSA-280 改性前后结构中的吸附分布. 从图 7a 中的吸附密度分布可以看出, C_2H_4 在 UTSA-280 的一维直孔道中有较多的吸附, 而 C_2H_6 的吸附较少, 说明 UTSA-280 具有较高的 C_2H_4/C_2H_6 吸附选择性. 从 UTSA-280-M1 的 C_2H_4 和 C_2H_6 分布密度来看 (图 7b), 改

性后结构中 C_2H_4 的分布密度明显增多, 且在每个孔道中都分布均匀, 而 C_2H_6 的分布密度有明显的减少. GCMC 的计算结果与 UTSA-280 修饰前后 C_2H_4 和 C_2H_6 的吸附情况保持一致. 由此预测, 改性后的 UTSA-280 材料对 C_2H_4/C_2H_6 混合气体的分离性能会有提升.

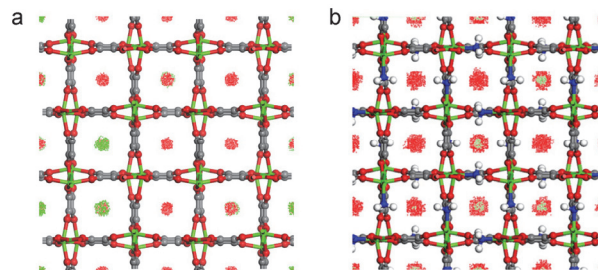


图 7 GCMC 模拟的等摩尔 C_2H_4 (红色点)/ C_2H_6 (绿色点)混合气在 UTSA-280 (a)和 UTSA-280-M1 (b) 中的吸附分布(298 K 和 100 kPa)
Figure 7 Equimolar C_2H_4 (red points)/ C_2H_6 (green points) adsorption distribution in UTSA-280 (a) and UTSA-280-M1 (b) from GCMC simulation at 298 K and 100 kPa

2.3 IAST 选择性计算

为了定量的评估氨改性后材料的分离效果, 采用理想溶液理论模型(Ideal Adsorbed Solution Theory, IAST)对 UTSA-280、UTSA-280-M1 和 UTSA-280-M2 的 C_2H_4/C_2H_6 分离性能进行预测和对比^[40,41]. 首先根据 C_2H_4 和 C_2H_6 吸附等温线的类型, 单点 Langmuir-Freundlich 模型进行拟合:

$$q = q_{\text{sat}} \frac{bp^v}{1 + bp^v} \quad (1)$$

其中, q_{sat} 为平衡时气体吸附量, 单位为 mol/kg; p 为平衡时气体压力, 单位为 kPa; b 为亲和系数, v 为无因次参数. 拟合数据见图 S4 和表 S1.

对于分离选择性的定义为:

$$S_{\text{ads}} = \frac{q_1/q_2}{p_1/p_2} \quad (2)$$

其中, q_1 和 q_2 分别为组分 1 和组分 2 在吸附相中的摩尔分数; p_1 和 p_2 为组分 1 和组分 2 在气相中的摩尔分数.

UTSA-280、UTSA-280-M1 和 UTSA-280-M2 计算得到的选择性如图 8 所示. 脱掉孔中客体水的 UTSA-280 在低压时有较高的 C_2H_4/C_2H_6 选择性, 随着压力增加, C_2H_4 的吸附量增长较慢, 而 C_2H_6 的吸附有明显的增加, 因此其在 100 kPa 时的选择性为 16. 而改性后 UTSA-280 材料具有更大的 C_2H_4 吸附量和更低的 C_2H_6 吸附量, 在 100 kPa 时 UTSA-280-M1 的选择性可以达到 1100, UTSA-280-M2 的选择性甚至突破 1200. 相比于本工作制备以及文献报道的 UTSA-280, 其 C_2H_4/C_2H_6 选择性有巨大的提升^[23,24]. 改性后的 UTSA-280 材料与文献报道的吸附量及选择性对比如表 S2 所示. 氨改性后 C_2H_4/C_2H_6 选择性的提升, 归因于氨

分子在一维孔道中构造的孔型更适合 C_2H_4 的吸附, 在低压即提升了 C_2H_4 的吸附作用, 同时氨在孔道中占据了 C_2H_6 的吸附空间, 阻止了 C_2H_6 吸附量的增加, 最终实现高的吸附选择性.

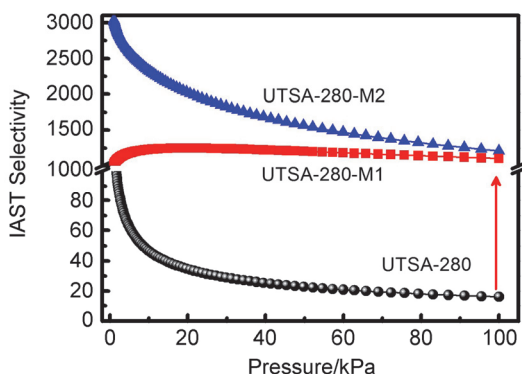


图8 UTSA-280(球形点)、UTSA-280-M1(方形点)、UTSA-280-M2(三角点)在 $\text{C}_2\text{H}_4/\text{C}_2\text{H}_6$ 体积比为 1:1 时的 IAST 选择性

Figure 8 IAST selectivity of UTSA-280 (spherical points), UTSA-280-M1 (square points) and UTSA-280-M2 (triangle points) at $\text{C}_2\text{H}_4/\text{C}_2\text{H}_6$ volume ratio of 1:1

2.4 分离性能

为了考察氨改性手段对 UTSA-280 材料 $\text{C}_2\text{H}_4/\text{C}_2\text{H}_6$ 混合物分离性能影响, 我们进行了针对这三种材料的混合气分离测试(图 9). UTSA-280 材料由于具有很低的 C_2H_6 吸附量, 对应展现出较少的 $\text{C}_2\text{H}_4/\text{C}_2\text{H}_6$ 共吸附时间, C_2H_6 在 3 min 前就会穿出吸附柱从而在出口气中被检测到. 材料改性后, UTSA-280-M1 和 UTSA-280-M2 基本不吸附 C_2H_6 , 所以 C_2H_6 更早地从吸附柱穿出. 其中, UTSA-280-M1 的保留时间增加至 40 min 左右, 分离性能明显提高. 此外, 由于 UTSA-280-M2 的 C_2H_4 吸附量有较大的提升, 从图中可以观察到, C_2H_4 在 50 min 后会穿透吸附柱, $\text{C}_2\text{H}_4/\text{C}_2\text{H}_6$ 的分离时间达到了 48 min 以上, 分离性能相对于未改性的 UTSA-280 提高了近 1 倍.

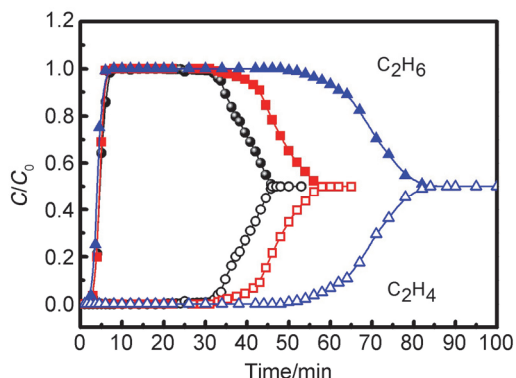


图9 UTSA-280(球形点)、UTSA-280-M1(方形点)、UTSA-280-M2(三角点)三种材料在 298 K 的 $\text{C}_2\text{H}_4/\text{C}_2\text{H}_6$ (体积比 1:1) 穿透曲线

Figure 9 Breakthrough curves of UTSA-280 (spherical points), UTSA-280-M1 (square points) and UTSA-280-M2 (triangle points) for $\text{C}_2\text{H}_4/\text{C}_2\text{H}_6$ (1:1, equal volume) mixtures (298 K)

改性后的 UTSA-280 材料可以在提升 C_2H_4 吸附的同时阻挡 C_2H_6 的吸附, 最终展现出非常高的 $\text{C}_2\text{H}_4/\text{C}_2\text{H}_6$ 选择性和优良的分性能.

3 结论

本工作利用氨气调节 UTSA-280 孔道结构的方式进行 MOFs 材料的改性, 改性后的材料达到了提升 C_2H_4 吸附量且降低 C_2H_6 吸附量的效果, 实现了 $\text{C}_2\text{H}_4/\text{C}_2\text{H}_6$ 混合气更高效的分离. 吸附结果表明, 改性后的 UTSA-280-M2 材料具有 2.83 mmol/g 的吸附量, 相比于原始材料吸附量提升 29%; 并且改性后的材料完全不吸附 C_2H_6 , 从而实现最高 1200 的 $\text{C}_2\text{H}_4/\text{C}_2\text{H}_6$ 选择性. GCMC 模拟的等体积 $\text{C}_2\text{H}_4/\text{C}_2\text{H}_6$ 混合气体吸附结果表明, 改性后的 UTSA-280 在混合组分中具有更高的 C_2H_4 吸附密度, 而 C_2H_6 吸附量相应减少. 最终通过 $\text{C}_2\text{H}_4/\text{C}_2\text{H}_6$ 混合气体穿透实验验证了, 改性后的 UTSA-280 相比于未改性的材料展现出了更加优秀的分离性能, 减少了共吸附时间并延长了 $\text{C}_2\text{H}_4/\text{C}_2\text{H}_6$ 分离时间, 分离性能提升了近 100%.

4 实验部分

4.1 材料制备

四水硝酸钙($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 99%)和方酸(Squaric acid, 98%)购于阿拉丁试剂(上海)有限公司, 氨水($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 25%)购于国药集团, 氨气(NH_3 , 99.999%)购于中昊光明化工研究设计院有限公司, 实验用水为去离子水.

UTSA-280 的制备由文献方法改进, 采用 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 替代 NaOH 的方式来调节方酸的溶解及 pH 值^[22]. 22.656 g 四水硝酸钙溶解于 100 mL 蒸馏水中, 将上述溶液缓慢倒入由 10.944 g 方酸, 16 mL 氨水(25%)和 100 mL 水组成的混合溶液中, 在室温搅拌 30 min, 过滤、洗涤和干燥后, 得到大小约为 $4 \mu\text{m} \times 6 \mu\text{m} \times 50 \mu\text{m}$ 的棒状单晶 UTSA-280(图 S5), 产量为 12.6 g, 产率 78.4%. 将制备的 UTSA-280 材料置于 160 °C 高真空(1×10^{-3} Pa)条件下活化 5 h, 直至结构中水分子完全脱除. 活化后的 UTSA-280 材料在室温下以 20 kPa/min 的进气速率吸附氨气(纯度 99.999%), 升压至 100 kPa 并保持 1 h. 氨吸附完成后(饱和吸附量为 21%), 在 120 °C 高真空(1×10^{-3} Pa)条件下脱附氨气, 脱至氨气负载量为 5.6%时停止活化, 记为氨改性材料 UTSA-280-M1; 在 140 °C 高真空(1×10^{-3} Pa)条件下脱附至氨负载量为 2.8%时停止活化, 记为氨改性材料 UTSA-280-M2.

4.2 材料表征

样品的物相分析采用德国布鲁克 X 射线衍射仪($\text{Cu K}\alpha$ radiation, Bruker D8 Advance). 分析条件为 $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$), 电压 40 kV, 电流 40 mA, 步长 0.02° , 扫

描速度为4 (°)/min, 扫描范围为 $2\theta=5^{\circ}\sim 40^{\circ}$. 扫描电镜照片(SEM)由 Hitachi SU8010 测得(3.0 kV). 红外谱图采用岛津 IRSpirit 傅立叶变换红外光谱仪测定. TG 分析由德国耐驰 Model STA 449 F5 同步热分析仪测试, 测试温度在 30~800 °C 范围, 升温速率为 10 °C/min, 空气气氛, 气体流量为 100 mL/min.

4.3 吸附测试

材料的 NH_3 、 C_2H_4 和 C_2H_6 吸脱附曲线由英国海德智能重量法吸附仪(IGA 001, Hiden, UK)测定, 测试温度为 298 K. 测试压力从 0 kPa 开始, 以 5 kPa/min 的进气速率逐渐升压到 100 kPa. 每个测试点的平衡时间为 30 min. UTSA-280 的 NH_3 吸脱附测试在 160 °C 下真空活化 5 h 后完成. UTSA-280, UTSA-280-M1 和 UTSA-280-M2 的 C_2H_4 和 C_2H_6 吸附曲线是在改性完后直接测试得到. UTSA-280 和 UTSA-280-M2 的 C_2H_4 动力学吸附曲线在 298 K 下完成, 设定压力为 0 kPa 到 100 kPa, 进气速率 20 kPa/min.

4.4 计算模拟

参照文献的方法^[42,43], 采用蒙特卡罗分子模拟(GCMC)计算 $\text{C}_2\text{H}_4/\text{C}_2\text{H}_6$ 混合气体分子在刚性 MOFs 孔结构中的分布密度, 从而分别确定吸附 C_2H_4 和 C_2H_6 分子的分布密度和吸附位置. 模拟计算中的温度设置为 298 K, 压力为 100 kPa (C_2H_4 和 C_2H_6 的分压均为 50 kPa). 模拟模型采用 COMPASS 力场, 每个材料的计算对象为 8 (2×2×2)个单胞, 计算步长为 1.0×10^7 .

4.5 动态混合气体穿透

将制备及改性得到的 UTSA-280 吸附剂材料装入规格为 $\Phi 4\text{ mm}\times 120\text{ mm}$ 的不锈钢吸附柱. 选用 He 作为吹扫气, 流速为 100 mL/min, 在 80~110 °C 的温度区间原位加热, 不同材料对应的活化条件如表 S3 中所示. 活化完毕后冷却至 25 °C, 在 0.1 MPa 下通入 $\text{C}_2\text{H}_4/\text{C}_2\text{H}_6$ ($V(\text{C}_2\text{H}_4):V(\text{C}_2\text{H}_6)=1:1$)混合气, 流速为 1.5 mL/min, 采用气相色谱(TCD 检测器)实时测试出口气组分及含量.

References

- [1] Zeng, H.; Xie, X. J.; Xie, M.; Huang, Y. L.; Luo, D.; Wang, T.; Zhao, Y.; Lu, W.; Li, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 20390.
- [2] Wang, X.; Niu, Z.; Al-Enizi, A. M.; Nafady, A.; Wu, Y.; Aguila, B.; Verma, G.; Wojtas, L.; Chen, Y.-S.; Li, Z.; Ma, S. *J. Mater. Chem. A* **2019**, *7*, 13585.
- [3] Huang, L. *Yunnan Chem. Technol.* **2019**, *46*, 4. (黄磊, 云南化工, **2019**, *46*, 4.)
- [4] Amghizar, I.; Vandewalle, L. A.; Van Geem, K. M.; Marin, G. B. *Engineering* **2017**, *3*, 171.
- [5] Chen, J.-M.; Yu, B.; Wei, Y.-M. *Appl. Energy* **2018**, *224*, 160.
- [6] Tan, Y. W.; Ding, X. *Guangdong Chem. Ind.* **2017**, *44*, 107. (谭雅文, 丁雪, 广东化工, **2017**, *44*, 107.)
- [7] Luo, X.; Wang, M.; Li, X.; Li, Y.; Chen, C.; Sui, H. *Fuel* **2015**, *158*, 424.
- [8] Liu, H.; Mu, L.; Liu, B.; Zhang, X.; Wang, J.; Wang, B.; Sun, C.; Yang, L.; Wang, H.; Xiao, P.; Chen, G. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2013**, *52*, 2707.
- [9] Yao, R. Y. *Petro. Proce. Petrochem.* **2014**, *45*, 47. (姚日远, 石油炼制与化工, **2014**, *45*, 47.)
- [10] Li, L.; Lin, R.-B.; Krishna, R.; Li, H.; Xiang, S.; Wu, H.; Li, J.; Zhou, W.; Chen, B. *Science* **2018**, *362*, 443.
- [11] Zhang, L.; Li, L.; Hu, E.; Yang, L.; Shao, K.; Yao, L.; Jiang, K.; Cui, Y.; Yang, Y.; Li, B.; Chen, B.; Qian, G. *Adv. Sci.* **2020**, *7*, 1901918.
- [12] Wang, Y.; Yuan, S.; Hu, Z.; Kundu, T.; Zhang, J.; Peh, S. B.; Cheng, Y.; Dong, J.; Yuan, D.; Zhou, H.-C.; Zhao, D. *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2019**, *7*, 7118.
- [13] Lan, T.; He, C.; Yang, L.; Li, J.; Li, L. *Acta Petrol. Sin. (Petro. Proc. Sec.)* **2019**, *35*, 1219. (兰天昊, 贺朝辉, 杨玲, 李晋平, 李立博, 石油学报(石油加工), **2019**, *35*, 1219.)
- [14] Eddaoudi, M.; Kim, J.; Rosi, N.; Vodak, D.; Wachter, J.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M. *Science* **2002**, *295*, 469.
- [15] Zhang, X.; Wang, X.; Fan, W.; Sun, D. *Chin. J. Chem.* **2020**, *38*, 509.
- [16] Zhang, H.; Li, G.; Zhang, K.; Liao, C. *Acta Chim. Sinica* **2017**, *75*, 841. (张贺, 李国良, 张可刚, 廖春阳, 化学学报, **2017**, *75*, 841.)
- [17] Jiao, L.; Seow, J. Y. R.; Skinner, W. S.; Wang, Z. U.; Jiang, H.-L. *Mater. Today* **2019**, *27*, 43.
- [18] Li, J. R.; Sculley, J.; Zhou, H. C. *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 869.
- [19] Liao, P. Q.; Zhang, W. X.; Zhang, J. P.; Chen, X. M. *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 8697.
- [20] Wu, W.; Li, Z.; Chen, Y.; Li, W. *Environ. Sci. Technol.* **2019**, *53*, 3764.
- [21] Yang, W.; Liang, H.; Qiao, Z. *Acta Chim. Sinica* **2018**, *76*, 785. (杨文远, 梁红, 乔智威, 化学学报, **2018**, *76*, 785.)
- [22] Lin, R. B.; Li, L.; Zhou, H. L.; Wu, H.; He, C.; Li, S.; Krishna, R.; Li, J.; Zhou, W.; Chen, B. *Nat. Mater.* **2018**, *17*, 1128.
- [23] Shi, Y.; Liang, B.; Alsalmeh, A.; Lin, R.-B.; Chen, B. *J. Solid State Chem.* **2020**, *287*, 121321.
- [24] Li, L.; Guo, L.; Pu, S.; Wang, J.; Yang, Q.; Zhang, Z.; Yang, Y.; Ren, Q.; Alnemrat, S.; Bao, Z. *Chem. Eng. J.* **2019**, *358*, 446.
- [25] Mondloch, J. E.; Karagiari, O.; Farha, O. K.; Hupp, J. T. *CrystEngComm* **2013**, *15*, 9258.
- [26] Bosch, M.; Zhang, M.; Zhou, H.-C. *Adv. Chem.* **2014**, *2014*, 1.
- [27] Wang, C.; Liu, X.; Keser Demir, N.; Chen, J. P.; Li, K. *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45*, 5107.
- [28] Saha, D.; Deng, S. J. *Colloid Interface Sci.* **2010**, *348*, 615.
- [29] Ding, M.; Cai, X.; Jiang, H. L. *Chem. Sci.* **2019**, *10*, 10209.
- [30] Howarth, A. J.; Liu, Y.; Li, P.; Li, Z.; Wang, T. C.; Hupp, J. T.; Farha, O. K. *Nat. Rev. Mater.* **2016**, *1*, 1.
- [31] Valentin, R.; Horga, R.; Bonelli, B.; Garrone, E.; Di Renzo, F.; Quignard, F. *Biomacromolecules* **2006**, *7*, 877.
- [32] Chen, Y.; Shan, B.; Yang, C.; Yang, J.; Li, J.; Mu, B. *J. Mater. Chem. A* **2018**, *6*, 9922.
- [33] Nijem, N.; Fürsich, K.; Bluhm, H.; Leone, S. R.; Gilles, M. K. *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 24781.
- [34] Matito-Martos, I.; Martin-Calvo, A.; Ania, C. O.; Parra, J. B.; Vicent-Luna, J. M.; Calero, S. *Chem. Eng. J.* **2020**, *387*, 124062.
- [35] Watanabe, T.; Sholl, D. S. *J. Chem. Phys.* **2010**, *133*, 094509.
- [36] Borfecchia, E.; Maurelli, S.; Gianolio, D.; Groppo, E.; Chiesa, M.; Bonino, F.; Lamberti, C. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 19839.
- [37] Li, X. Y.; Li, Z. J.; Li, Y. Z.; Hou, L.; Zhu, Z.; Wang, Y. Y. *Inorg. Chem.* **2018**, *57*, 12417.
- [38] Yang, S.; Ramirez-Cuesta, A. J.; Newby, R.; Garcia-Sakai, V.; Manuel, P.; Callear, S. K.; Campbell, S. I.; Tang, C. C.; Schroder, M. *Nat. Chem.* **2014**, *7*, 121.
- [39] Jiang, K.; Zhang, L.; Xia, T.; Yang, Y.; Li, B.; Cui, Y.; Qian, G. *Sci. China Mater.* **2019**, *62*, 1315.
- [40] Liu, Y.; Xia, X.; Tan, Y.; Li, S. *Acta Chim. Sinica* **2020**, *78*, 250. (刘洋, 夏潇潇, 谭媛元, 李松, 化学学报, **2020**, *78*, 250.)
- [41] Hao, H. G.; Zhao, Y. F.; Chen, D. M.; Yu, J. M.; Tan, K.; Ma, S.; Chabal, Y.; Zhang, Z. M.; Dou, J. M.; Xiao, Z. H.; Day, G.; Zhou, H. C.; Lu, T. B. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 16067.
- [42] Chen, Y.; Zhang, F.; Wang, Y.; Yang, C.; Yang, J.; Li, J. *Microporous Mesoporous Mater.* **2018**, *258*, 170.
- [43] Li, Z.; Xiao, Y.; Xue, W.; Yang, Q.; Zhong, C. *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 3674.

(Cheng, B.)