面向 C4 烯烃混合物吸附分离的真实金属-有机骨架材料高通量筛选

杨磊^a 吴宇静^a 吴选军^{*,a} 蔡卫权^{b,c}

(^a 武汉理工大学化学化工与生命科学学院 武汉 430070)

(^b 广州大学化学化工学院 广州 510006)

(^c 郑州大学材料科学与工程学院 郑州 450002)

摘要 常规的烯烃/烷烃冷冻加压精馏分离过程具有高能耗和低效率的特点, 吸附分离技术可以在温和条件下高效纯化烯烃分子而在烯烃/烷烃分离领域展现出广阔应用前景. 本工作采用高通量筛选技术从 12723 个真实金属-有机骨架(MOF)材料中筛选具有优异 C4 烯烃混合物选择性吸附性能的吸附剂, 用于 1,3-丁二烯的分离纯化. 首先, 根据 MOF 材料的结构参数进行筛选获得了 7681 个具有合适孔径和比表面积的吸附剂. 然后, 采用分子力学方法计算出上述吸附剂的力学性能, 以 UIO-66 力学性能为阈值得到 959 个结构稳定的候选 MOF 材料. 接下来采用巨正则蒙特卡洛(GCMC)方法模拟出 298 K、0.1 MPa 下五元等摩尔 C4 烯烃混合物在不同候选 MOFs 中的选择性吸附行为, 根据候选 MOFs 对 1,3-丁二烯的吸附性能分值(APS)进行排序, 得到具有最佳吸附分离性能的 8 种 MOF 材料. 通过定量构效关系、吸附等温线及理想吸附溶液理论等揭示了高吸附分离性能 MOFs 的结构特征, 利用穿透曲线模拟进一步验证了填充最优吸附剂 RIGPEE01 的固定床能够有效分离 2-顺式丁烯/1,3-丁二烯双组分混合物. 最后, 通过径向分布函数和结合能计算分析, 确定 RIGPEE01 对 1,3-丁二烯产生优先吸附的机理主要归因于 Cu(I)强吸附位点、 π 键耦合效应和尺寸筛分效应. 本工作提出的高通量筛选方法以及从分子尺度理解 MOF 材料应用于烯烃分离机制的视角, 为进一步开发烯烃/烷烃混合物分离的新型吸附剂奠定了理论基础.

关键词 真实金属-有机骨架材料; 分子模拟; 高通量筛选; 吸附分离; 1,3-丁二烯

High-throughput Screening of Real Metal-organic Frameworks for Adsorption Separation of C4 Olefins

Lei Yang^a Yujing Wu^a Xuanjun Wu^{*,a} Wei-quan Cai^{b,c}

(^a School of Chemistry, Chemical Engineering & Life Sciences, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

(^b School of Chemistry and Chemical Engineering, Guangzhou University, Guangzhou 510006, China)

(^c School of Materials Science and Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450002, China)

Abstract The conventional separation process of olefin/paraffin with cryogenic and high-pressure distillation usually exhibits high energy consumption and low efficiency. The adsorption separation technology is widely promising in the field of olefin/paraffin separation because of its mild operation conditions and high energy efficiency. In this work, high-throughput screening was adopted to find the optimal adsorbents from 12723 real metal-organic framework (MOF) materials, which is available for adsorption separation of 1,3-butadiene from C4 olefin/paraffin mixture. Firstly, 7681 adsorbents with suitable pore size and specific surface area were selected from the total database according to their structural parameters. Then their mechanical properties were computed by molecular mechanics. The mechanical properties of UIO-66 were used as the threshold to obtain 959 candidate MOFs with stable structure. Secondly, the grand canonical Monte Carlo (GCMC) simulation was performed to calculate the selective adsorption behavior of a quinary equimolar C4 olefin mixture in different candidate MOFs at 298 K and 0.1 MPa. According to their adsorption performance scores (APS) of 1,3-butadiene, the candidate MOFs are ranked to obtain 8 MOFs with the optimal adsorption and separation performance. The structural characteristics of MOFs with high adsorption and separation performance are revealed through quantitative structure-activity relationship, adsorption isotherm and ideal adsorption solution theory. The breakthrough curve simulation further verified that 2-*cis*-butene could effectively separate from 1,3-butadiene in the fixed bed filled with the optimal adsorbent RIGPEE01. Finally, it is determined that the preferential adsorption mechanism of 1,3-butadiene in RIGPEE01 is mainly due to the strong adsorption sites of Cu(I), π bond coupling effect and the size sieving effect based on the radial distribution function and binding energy analysis. The high-throughput screening method and the molecule-level insights on the olefin separation mechanism of MOFs proposed in this work have laid a theoretical foundation for the further development of new adsorbents for the separation of olefin/paraffin mixtures.

Keywords real metal-organic framework; molecular simulation; high-throughput screening; adsorption separation;

* E-mail: wuxuanjun@whut.edu.cn

Received November 17, 2020; published February 2, 2021.

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

1 引言

乙烯、丙烯和 1,3-丁二烯等小分子烯烃是全球最大的几种化工原料或产品,被广泛应用于各种聚合物或合成橡胶的生产^[1-2]。这些烯烃分子通常来源于蒸汽裂解、催化裂化或烷烃催化脱氢的副产混合物,工业上将烯烃分子从混合物产品中分离出来需要消耗大量能源和成本,因为从组分性质类似的烃类混合物中将烯烃分子提取出来常常依赖于高能耗和环境不友好的低温高压或溶剂萃取精馏技术的运用^[3-4]。基于吸附或膜分离技术的气体分离过程能够在温和条件下实现不同气体组分的高效分离,因而受到工业界与学术界的广泛关注,也有望在烯烃分离提纯领域发挥重要作用^[5-6]。传统多孔材料如活性炭^[7]、沸石^[8]和金属氧化物^[9]等对烯烃/烷烃分子辨识度较低,难以实现对烯烃分子的高选择性吸附或高效透过,因此开发具有高效烯烃/烷烃提纯、分离作用的新型多孔材料^[10],对推动相关领域绿色、环保分离技术的发展具有十分重要的意义。

金属-有机骨架(MOF)材料是一种由金属或金属团簇中心与有机配体通过配位键自组装而成的内生多孔骨架材料^[11-13],其具有高孔隙率、高比表面积等特性,在气体储存^[14]与分离^[15-16]、分子催化^[17]等领域展现出巨大应用前景。通过更换金属中心、调整有机配体或设计分子拓扑结构可以对 MOF 材料孔道结构进行精确调控,对不同形状和大小的混合物组分分子产生分子筛效应、选择性吸附和动态约束,从而实现混合物组分的完全或部分分离。近年来,MOF 材料在气体分离领域的应用研究主要集中在 CO₂ 捕集、CH₄/N₂ 和 CH₄/H₂ 等小分子气体分离方面,如 Alduhaish 等^[15]合成了一种新型的二维微孔 MOF,其微小孔道和有机配体中氨基官能团的协同作用使其能够选择性地高效吸附 CO₂ 与 C₂H₂,在 CO₂ 捕集方面极具潜在应用价值。Ghalei 等^[16]采用不同功能基团改性的有机配体在氧化铝基质上原位合成了一系列 Zr-MOFs 分离膜,发现采用 H₂NDC 和 H₂ADC 等含苯环功能基团的有机配体合成的 Zr-MOFs 分离膜,能显著增强膜材料对 H₂/CO₂、H₂/N₂ 和 H₂/CH₄ 二元混合物的筛分效应,分离因数分别可达到 26、13 和 11,体现出优异的膜分离选择性。Keskin 等^[18]采用分子模拟对 CH₄/N₂ 混合物在 102 种 MOF 材料中基于吸附分离或膜分离的性能进行评价,确定出最大孔径直径(LCD)在 0.46~0.54 nm、比表面积小于 2000 m²·g⁻¹ 的 MOF 材料具有良好的 CH₄/N₂ 分离性能。本课题组^[19]对 502 个具有铜开放位点 MOF 材料的 H₂/CH₄ 分离性能进行了计算筛选,确定了填充 UMODEH08 和 UMODEH19 材料的固定床能够高效分离 H₂/CH₄ 混合气体。MOF 材料在烃类混合物吸附分离方面的研究也越来越受到广泛关注^[20],如在对 C₂H₂/C₂H₄^[21-23]、C₃H₆/C₃H₈^[24-25]、C₄ 烃类

混合物^[1-4]和 C₆ 同分异构体^[26-27]等体系的分子筛选方面表现出优异的吸附分离性能。张杰鹏等^[1]发现了 MOF 材料能够对烯烃/烷烃混合物实现有效反转选择性吸附的策略,如 MAF-49 材料可以在常温常压下高选择性吸附乙烯/乙烷混合物中的乙烷,而 MAF-23 材料能够利用不同分子的构型差异实现对 1,3-丁二烯、丁烯、异丁烯和丁烷混合物的反转选择性吸附,优先让 1,3-丁二烯顺利通过固定床吸附装置。Kitagawa 等^[4]发现双配体的 MOF 材料 SD-65 对 C₄H₆/1-C₄H₈/C₄H₁₀ 三元混合物中的 C₄H₆ (1,3-丁二烯)具有优异选择性吸附性能(吸附量 $N=1.25 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$,选择性 $S=6.6$),主要归因于 SD-65 的柔性结构和限制性孔道。Xing 等^[2]通过改变阴离子和有机链接体类型合成了系列阴离子柱撑插层型铜配位材料,可以利用调节有机链接体旋转来精细控制材料孔道直径,从而对 C₄ 烯烃混合组分中的 C₄H₆ 或 n-C₄H₈ 产生良好的吸附选择性,其中 GeFSIX-14-Cu-i (ZU-33)对 C₄H₆ 吸附量高达 $2.67 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$,C₄H₆/n-C₄H₈ 选择性达到 4.68。尽管目前已报道的实验合成 MOF 材料数量不断增加,但是依然只有少量 MOF 材料在实验室被合成出来并应用于烯烃/烷烃混合物的分离研究,因为完整的实验研究过程既耗时又费力,难以实现对 MOF 材料进行大批量地应用筛选。为了加速新型多孔材料发现过程,从大量候选 MOF 材料中快速锁定合成目标,采用分子模拟方法对 MOF 材料进行高通量计算筛选(high-throughput computational screening, HTCS)逐渐成为一种强有力的辅助工具,在对批量 MOF 材料进行性能评估与快速定位过程中发挥出巨大潜力和优势,已被广泛应用于高容量气体存贮和高效气体分离的 MOF 材料开发与研究之中^[28-37]。如 Jiang 等^[29]采用高通量计算筛选从 6013 个 CoRE-MOF 材料中发现了 14 种具有最佳天然气甜化性能的疏水性 MOF 材料,能够同时将天然气中 CO₂ 和 H₂S 等酸性气体高效脱除,并确定由富含氮的有机配体构成的 MOF 材料有利于实现对酸性气体的选择性吸附。Snurr 等^[32]通过对 137953 个 hMOF 材料的 CO₂, N₂ 和 CH₄ 纯组分气体吸附性能进行分子模拟,采用五种评价指标从不同角度讨论了 MOF 材料对 CO₂/CH₄ 和 CO₂/N₂ 混合物的吸附分离性能与材料结构性质之间的关系,为 MOF 材料合成奠定了坚实的理论基础。本课题组^[28]前期采用高通量筛选从 13512 个拓扑多样性 MOFs 中得到了对己烷异构体混合物具有最佳选择性分离性能的 MOF-163 材料,用于实现对五元己烷异构体混合物的吸附分离,以提高分离产物的辛烷值。

综上所述,MOF 材料在烯烃/烷烃混合物的吸附分离应用中,无论是实验研究还是高通量筛选方面都已经取得一些阶段性成果,但是相对于数量巨大的 MOF 材料库资源,依然只有极少部分 MOF 材料被筛选出来并

进行实验测试研究,且部分被测试的 MOF 材料还存在结构不稳定、吸附选择性差等问题.对 C4 烯烃混合物的吸附分离这一特定研究领域,如何高效筛选具有优异吸附分离性能的 MOF 材料依然是亟待解决的关键问题.

因此,本工作利用高通量计算筛选了 12723 个真实 MOFs(取自 CoRE-MOFs 数据库 2019)^[38],以寻找对五元 C4 烯烃混合物中 1,3-丁二烯组分具有最优吸附分离性能的 MOF 材料.其中 C4 烯烃混合物模拟为五元等摩尔烯烃混合组分,包括 1,3-丁二烯(Butadiene,简称 BD),1-丁烯(*n*-C₄H₈),异丁烯(*i*-C₄H₈),反式-2-丁烯(2-*trans*-C₄H₈),顺式-2-丁烯(2-*cis*-C₄H₈).根据 MOF 材料结构参数和力学性能计算等组合筛选条件得到 959 个候选材料,利用巨正则系综蒙特卡洛(GCMC)模拟预测结果从中筛选出 8 种具有最优吸附分离性能的 MOF 材料,并采用主成分分析(PCA)、定量构效关系(QSPR)、穿透曲线预测进一步确认了高性能 MOF 材料所具备的结构特征和在固定床装置中对 1,3-丁二烯组分的吸附分离效果,最后在分子尺度上对 1,3-丁二烯在 MOF 材料中的优先吸附机理进行了初步探讨.

2 计算筛选实验部分

2.1 结构模型

所有 12723 个真实的 MOFs 结构取自 Chung 等^[38]开发的 CoRE-MOFs 数据库 2019 版,其几何结构参数均采用 zeo++ 软件^[39]计算(本工作直接采用了该数据库^[38]提供的结构参数),包括材料的最大孔腔直径(LCD)、限制性孔道直径(PLD)、孔隙率(ϕ)、体积比表面积(VSA)和重量比表面积(GSA)等.通常情况下这些性质是影响材料对纯组分吸附或多组分竞争吸的主要因素.

2.2 力场参数

由于烃类物质的极性较弱,对于 MOFs 骨架原子和客体分子之间的相互作用,本工作仅采用 Lennard-Jones(LJ)势能函数 U_{ij} 加以描述,不考虑分子之间的静电相互作用,见式(1):

$$U_{ij}=4\epsilon_{ij}\left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}}\right)^{12}-\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}}\right)^6\right] \quad (1)$$

式中 i 和 j 分别代表存在相互作用的两个原子, r_{ij} 则代表 i 和 j 两个原子之间的距离, ϵ_{ij} 代表势能井深, σ_{ij} 则为原子对之间的平衡距离.表 1 中列出了部分 MOFs 骨架原子

的 LJ 势能参数(全部 MOFs 骨架原子及吸附质分子的 LJ 势能参数见支持信息中附表 1),其中 MOFs 骨架原子的 LJ 势能参数来源于通用力场(Universal Force Field,UFF)^[40],其力场参数已经被证实可以准确地预测不同气体在 MOF 材料中的吸附行为^[41-43];而对于五元 C4 烯烃混合物中的吸附质分子,则采用 TraPPE^[44-45]力场中的联合原子模型进行描述;对所有不同种类原子之间的交叉相互作用,采用 Lorentz-Berthelot 混合规则^[46]得到其 LJ 参数.

考虑到 C4 吸附质分子具有柔性,其分子内部相互作用包括键长伸缩、键角弯曲、键二面角扭曲等势能参数均来自于 TraPPE 力场^[44-45],详见支持信息中附表 1b.为了验证力场参数的可靠性,本工作预先模拟了 298 K 下 1,3-丁二烯和 1-丁烯在 ZIF-8 中的吸附等温线,结果与文献报导的实验值吻合良好(支持信息附图 1),进一步证明本工作所采用的 LJ 力场参数能够准确预测烃类物质在 MOF 材料中的吸附行为.

2.3 筛选策略

在确定筛选策略之前,我们以全部 12723 个 MOF 材料为样本、选取其中七个结构特征参数(包括 LCD、PLD、VSA、GSA、 ϕ 以及材料密度 ρ 和自由孔体积 V_p)进行了主成分分析(PCA),分析结果如图 1 所示.通过图 1 可以了解不同结构特征参数在多维数据空间的分布特点^[47],如 ρ 和 GSA 两个特征变量在新的主成分空间上方向几乎相反(夹角近似为 180°),表明两者呈负相关性,密度越低的 MOF 材料,其 GSA 越大.LCD 和 PLD、GSA 和 ϕ 这两对特征参数方向夹角都分别近似为 0°,表明其特征对在样本中的变化规律趋向一致.从图 1 中也可以看出,样本数据点在新的主成分空间中的分布走向分别与 LCD 和 VSA 特征方向一致,因此我们选取将 LCD 和 VSA 这两个特征参数大小作为 MOF 材料筛选的初步条件.另外,为了大致了解 LCD 和 VSA 对 MOF 材料吸附性能的影响规律,我们从 12723 个 MOF 材料数据库中随机挑选出 400 个结构进行了 GCMC 模拟预测,得到了它们在 298 K、0.1 MPa 下对五元等摩尔烯烃混合物的吸附性能.虽然所有 CoRE-MOFs 均取自实验室合成的结构,但仍有大量 MOF 材料结构在实际应用条件下容易发生降解而坍塌、缺乏基本的力学稳定性,严重影响其吸附性能.为此,我们利用分子模拟方法计算了部分 MOF 材料的力学性能(包括体积模量 K 和剪切模量 G),协助找到具有力学稳定性的 MOF 材料结构.

表 1 部分 MOFs 的 Lennard-Jones 参数

Table 1 Lennard-Jones parameters of partial MOFs

Atom type	(ϵ/k_B)/K	σ /nm	Atom type	(ϵ/k_B)/K	σ /nm	Atom type	(ϵ/k_B)/K	σ /nm
C	52.84	0.343	Cu	2.516	0.311	Cd	114.73	0.254
H	22.14	0.257	Zn	62.40	0.246	Ag	18.12	0.280
O	30.19	0.312	Co	7.05	0.256	Ni	7.55	0.252
N	34.72	0.326	Mn	6.54	0.264	Fe	6.54	0.259

图1 12723个CoRE-MOF材料不同结构描述符的主成分分析
Figure 1 PCA on various structural descriptors of 12723 CoRE-MOFs

根据 PCA、GCMC 模拟预测试和力学性能计算的结果,我们拟定了如图2所示的12723个MOF材料的筛选流程.图3所示为0.1 MPa、298 K下随机挑选的400个GCMC预测试的材料中1,3-丁二烯组分的吸附量(N_{BD})和选择性(S_{BD})分别与LCD、VSA之间的关系散点图.可以看出,1,3-丁二烯组分在MOF材料中的吸附量随着材料LCD增加呈现先上升后下降的变化趋势,在LCD为2.5 nm处MOF材料表现出具有最大的吸附量;而选择性随着材料LCD的增加呈现快速下降,当LCD小于0.4 nm时,1,3-丁二烯分子无法进入MOF材料孔道中而不会形成选择性吸附,当LCD超过2.5 nm时,MOF材料孔道表面对1,3-丁二烯分子的辨识能力几乎消失.MOF材料对1,3-丁二烯的吸附量随着VSA的增加也呈现出先上升后下降的变化趋势,即当VSA在500~1750 $\text{m}^2\cdot\text{cm}^{-3}$ 区间时吸附量随VSA增大而增大,在VSA=1750 $\text{m}^2\cdot\text{cm}^{-3}$ 处呈现出最大吸附量,之后随VSA继续增加而吸附量则出现下降;MOF材料对1,3-丁二烯的吸附选择性随VSA的增大也表现为先升后降的趋势.

从图2所示的筛选流程图可以看出,CoRE-MOFs数据库2019中一半以上的结构(共7681个)具有LCD介于0.4到2.5 nm之间和VSA介于500到2250 $\text{m}^2\cdot\text{cm}^{-3}$ 之间的性质.在这7681个MOFs结构中,进一步通过力学性能筛选得到了959个具有结构稳定性的MOF材料.实验和模拟结果均证实^[48],具有 fcu 拓扑结构的UIO-66被公认为一种热稳定性很高的MOF材料,因此我们选取其文献报导的力学性能作为结构稳定性MOF材料的判断标准,即 $K>41.0$ GPa和 $G>13.75$ GPa.接下来在0.1 MPa、298 K条件下,对五元等摩尔烯烃混合物在959个候选MOF材料中的吸附行为进行GCMC模拟,根据模拟结果计算出1,3-丁二烯在不同MOFs结构中的吸附性能分值(见2.7节),并得到吸附性能最好的8种MOF材料.

图2 CoRE-MOF材料筛选流程示意

Figure 2 Flowsheet diagram for computational screening of CoRE-MOFs

图3 298 K、100 kPa下1,3-丁二烯在400个随机挑选的MOF材料中(a), (b)吸附量和(c), (d)选择性分别与LCD和VSA之间关系

Figure 3 Relationship plots of (a), (b) N_{BD} and (c), (d) S_{BD} versus LCD and VSA, respectively, for adsorption of 1,3-butadiene in 400 random MOFs at 298 K and 100 kPa.

2.4 分子模拟方法与细节

烯烃单组分和混合物体系在MOF材料中的吸附行为均采用构型偏倚(Configurational-Bias)增强采样的GCMC方法进行分子模拟,即CB-GCMC分子模拟方法,模拟计算均在RASPA^[49]软件上完成.对于每一个MOFs,一共执行 4×10^4 个循环步(每个循环步执行MAX(N , 20)次GCMC尝试,其中 N 为吸附质分子数,一

次完整的 GCMC 尝试包括平移、旋转、再生、插入和交换等操作), 其中前 2×10^4 个循环步可以保证系统达到热力学平衡, 后 2×10^4 循环步则用于统计系综平均结果. 进一步增加分子模拟的循环步数时, MOF 材料对烯烃组分的吸附量不再发生显著变化. 在分子模拟过程中, 可以假定 MOF 材料骨架原子是刚性固定的, LJ 相互作用截断半径设置为 1.2 nm, 每个 MOF 材料采用超级晶胞结构, 以保证在 x 、 y 、 z 三个方向上模拟盒子的长度扩展到至少为截断半径的两倍, 同时在这三个方向上都施加周期性边界条件. 此外, MOF 材料骨架原子及 C4 烯烃分子在相互作用中均会表现出一定柔性, 上述刚性假定会给计算结果带来一定偏差, 从而影响最终吸附性能的排序. 但考虑到在 GCMC 模拟中计算骨架原子柔性会大大增加计算资源消耗, 使得筛选周期变长而无法承受, 我们选择 ZIF-8、IRMOF-1、IRMOF-10、IRMOF-16 等四种 MOF 材料评估了骨架柔性对吸附性能的影响. 对 IRMOF 系列材料, 采用 Dubbeldam 等^[50]开发的柔性力场描述, ZIF-8 的柔性力场参数则取自本课题组^[51]以前的工作, 详细参数及计算方法参见支持信息.

2.5 MOF 材料力学性能计算

考虑到进行力学性能计算筛选的 MOF 材料数量为 7681 个, 为了节省计算资源, 本工作选用分子力学方法来计算 MOF 材料的体积模量和剪切模量, 该方法已被成功地应用于 3385 个拓扑多样性 MOF 材料力学性能的计算, 以表征 MOFs 结构的力学稳定性^[52]. 分子力学计算采用 Materials Studio 中的 Forcite 模块执行^[53], 用 UFF 力场描述 MOF 材料原子间作用力. 为了消除材料结构原子之间的残余应力, 在力学性能计算之前采用两步法对 MOFs 几何构型进行弛豫, 确保计算材料处于最低能量构型. 两步法即首先在保持晶体结构参数不变的情况下对所有原子位置进行弛豫, 然后在放开晶体结构参数限制的条件进一步同时优化晶胞和原子位置, 得到的结构被用于力学性能计算. 我们采用自编代码实现上述计算任务的批量提交, 同时完成对计算结果的自动采集处理. Forcite 模块进行结构弛豫和力学性能计算的具体参数在支持信息附表 2 中列出, 更多的计算细节可以参考本课题组前期的工作^[54-55].

2.6 穿透曲线模拟

瞬时穿透曲线反映出多组分混合物在穿过多孔吸附剂填充的固定床时各组分出口浓度随时间的分布变化, 能够客观地评估吸附剂对多组分混合物的实际分离性能. 以高通量筛选方法确定的具有最佳烯烃混合物分离性能的 MOF 材料为样本, 采用穿透曲线模拟实验进一步确定了 1,3-丁二烯/2-顺式丁烯混合物在通过该 MOF 材料填充的固定床时产生的分离效果. 烯烃混合物各组分在通过固定床时的局部浓度通过以下偏微分

方程求得^[56-57]:

$$c_T \frac{\partial v}{\partial z} = -\frac{(1-\varepsilon_b)}{\varepsilon_b} \rho_p \sum \frac{\partial q_i}{\partial t} \quad (2)$$

$$D_L \frac{\partial^2 c_i}{\partial z^2} - \frac{\partial(c_i v)}{\partial z} - \frac{\partial c_i}{\partial t} = \frac{(1-\varepsilon_b)}{\varepsilon_b} \rho_p \frac{\partial q_i}{\partial t} \quad (3)$$

式(2)、(3)中 c_T 为流体总浓度 ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$), v 为孔隙流体速度 ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$), z 为轴向弥散平推流方向 (m), ε_b 为床层空隙率, ρ_p 为吸附剂密度 ($\text{kg} \cdot \text{L}^{-1}$), q_i 和 c_i 分别为在 t 时刻组分 i 在吸附剂中的吸附量 ($\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$) 和在流体相中的浓度 ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$), D_L 为轴向扩散系数 ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$). 吸附剂的传质速率用线性驱动力模型(LDF)来表示^[58]:

$$\frac{\partial q_i}{\partial t} = k_i (q_i^* - q_i) \quad (4)$$

q_i^* 为组分 i 在气体分压下平衡吸附量 ($\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$). 在多组分条件下的平衡吸附量可以用理想吸附溶液理论(IAST)^[59]根据单组份吸附等温线(Langmuir 模型)计算得到^[60]. k_i 为组分 i 的传质系数 (s^{-1}), 更多的理论细节可以参考本课题组以前的工作^[28]. 用于穿透曲线模拟的参数如下: 床层长度 $L=0.3$ m, $\varepsilon_b=0.4$, 入口速度 $v_0=0.04$ $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$, $\rho_p=1.25$ $\text{kg} \cdot \text{L}^{-1}$, 操作温度和压力为 298 K 和 0.1 MPa.

2.7 吸附性能评价

通过对五元等摩尔烯烃混合物组分在 959 个候选 MOF 材料中的吸附性能进行 GCMC 模拟计算, 可以得到 298 K、0.1 MPa 下各烯烃组分在不同 MOF 材料中的吸附量. 为了客观评价 MOF 材料对五元等摩尔烯烃混合物组分的吸附分离性能, 我们主要考察了 MOF 材料对 1,3-丁二烯的质量吸附量 N_{BD} 和相对其它四个组分的吸附选择性, 即由式(5)得到 1,3-丁二烯的吸附选择性:

$$S_{\text{BD}} = \frac{N_{\text{BD}} / (N_{\text{butene}} + N_{2\text{-cis}} + N_{2\text{-trans}} + N_{\text{iso}})}{P_{\text{BD}} / (P_{\text{butene}} + P_{2\text{-cis}} + P_{2\text{-trans}} + P_{\text{iso}})} \quad (5)$$

其中 S_{BD} 为 1,3-丁二烯组分的选择性, N 和 P 分别为各组分的吸附量和气相主体中的分压; 下标 BD、butene、2-cis、2-trans 和 iso 分别对应 1,3-丁二烯、1-丁烯、2-顺式丁烯、2-反式丁烯和异丁烯组分. 由于吸附量 N_{BD} 和吸附选择性 S_{BD} 之间存在翘翘板效应, 我们将二者之间的乘积定义为吸附性能分值 APS, 用来更好地权衡 MOF 材料吸附量 N_{BD} 和吸附选择性 S_{BD} 之间的关系, 更好地筛选出综合吸附性能优异的结构. 吸附性能分值 APS 由式(6)定义:

$$\text{APS} = N_{\text{BD}} \times S_{\text{BD}} \quad (6)$$

3 结果与讨论

3.1 MOF 材料力学性能

采用分子力学方法计算了 7681 个 MOF 材料(初步

筛选得到)的力学性能, 包括体积模量 K 和剪切模量 G , 图4所示为其中1140个随机样本MOF材料的力学性能(K 和 G)分别与材料结构特征参数LCD和VSA之间的关系散点图。

图4 1140个MOF材料 (a), (b) 体积模量; (c), (d) 剪切模量分别与LCD和VSA之间的关系

Figure 4 Relationship plots of (a), (b) bulk modulus; (c), (d) shear modulus versus LCD and VSA, respectively, for 1140 MOFs.

由图4可以看出, MOF材料的 K 值随着LCD的增大而减小, 当LCD大于1.5 nm以后, MOF材料的体积模量都集中在20 GPa以下, 部分MOF材料的 K 值甚至接近为零, 说明具有大孔结构的MOF材料稳定性普遍较差, 在气体吸附分离应用中实用价值不大. MOF材料的剪切模量也随着LCD的增大而减小, 尽管本工作所研究的MOF材料与Moghadam等^[52]报导的拓扑多样性MOF材料结构不太相同, 但MOF材料 K 和 G 随着LCD的增大而减小的规律却是一致的, 这也从另一侧面给出了LCD较大的MOF材料在实验室难以被合成出来的原因. 虽然MOF材料的 K 值随VSA的变化没有表现出明显的规律性, 但是仍然可以发现大部分高体积模量($K > 60$ GPa)MOF材料的VSA主要集中在 $500 \text{ m}^2 \cdot \text{cm}^{-3}$ 至 $1400 \text{ m}^2 \cdot \text{cm}^{-3}$ 的区间内, 这说明同时兼具高VSA和力学稳定性的MOF材料仍然是比较稀缺的. 大部分MOF材料的剪切模量 G 都处在我们的筛选门槛以下($G < 13.75$ GPa), G 值较大MOF材料的VSA分布范围较宽, 并大约在VSA为 $1400 \text{ m}^2 \cdot \text{cm}^{-3}$ 附近存在峰值。

3.2 MOF材料的1,3-丁二烯吸附行为

3.2.1 结构与性能关系

图5所示为959个候选MOF材料中1,3-丁二烯组分吸附量 N_{BD} 分别与材料LCD和VSA之间关系的散点图和分区箱图. 由图5可以看出, 959个候选MOF材料中大部分结构的LCD介于 $0.4 \sim 0.8$ nm之间, VSA则介于 $500 \sim 1600 \text{ m}^2 \cdot \text{cm}^{-3}$ 之间. N_{BD} 分别与LCD和VSA之间关系的散点图并没有表现出特别明显的变化规律, 在每个范围都存在较高吸附量的材料, 其中最高吸附量的

材料IMUKUW的 $\text{LCD} = 1.22 \text{ nm}$, $\text{VSA} = 2228 \text{ m}^2 \cdot \text{cm}^{-3}$; 而大部分LCD和VSA都较小的MOF材料 N_{BD} 也较低, 主要归因于这类MOF材料中能够容纳客体分子的表面积和自由空间有限。

图5 298 K、100 kPa下1,3-丁二烯在959个候选MOF材料中的吸附量对(a) LCD; (b) VSA之间散点图和对(c) LCD; (d) VSA之间的箱图

Figure 5 Scatter plots and box plots of N_{BD} versus (a), (c) LCD; (b), (d) VSA. N_{BD} refers to adsorption capacity of 1,3-butadiene in 959 candidate MOFs at 298 K and 100 kPa.

但是, 如果将LCD和VSA进行分区间段的统计, 得到如图5c和5d的箱图, 则可以直观地反映出LCD和VSA对 N_{BD} 的影响. 观察箱图上的中位数线变化趋势, 发现 N_{BD} 随着LCD增大而呈现先增加后减小的变化, 随着VSA增大而一直增大. LCD在 $0.4 \sim 0.8$ nm范围内, 大部分材料的吸附量低于 $1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$, 吸附量的上限大约为 $1.5 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$; LCD在 $1.0 \sim 1.2$ nm范围内, N_{BD} 达到最大值, 表明这一LCD范围内的MOF材料具有最佳的1,3-丁二烯组分吸附量. VSA在 $2000 \sim 2400 \text{ m}^2 \cdot \text{cm}^{-3}$ 范围内, N_{BD} 的中位数最大, 从总体上看VSA增大可以为客体分子提供更多吸附位点, 有利于提高1,3-丁二烯吸附量。

3.2.2 最佳吸附性能的MOF材料

图6为959个候选MOF材料在298 K、0.1 MPa下的1,3-丁二烯吸附量 N_{BD} 和选择性 S_{BD} 之间的关系散点图. 如图6所示, 在959个候选MOF材料中, 只有少部分(126个)MOF材料的 N_{BD} 大于 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$, S_{BD} 大于3的MOF材料也只有106个. 同时, MOF材料的 N_{BD} 和 S_{BD} 之间表现出非常明显的翘翘板效应, 如在所有候选MOF材料中, IMUKUW的 N_{BD} 最高, 达到 $2.63 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$, 但其 S_{BD} 只有1.19; 而VONSAU具有最高 S_{BD} 为7.3, 但 N_{BD} 只有 $0.66 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$. 为了较好地权衡 N_{BD} 和 S_{BD} 之间的关系, 我们选用二者的乘积即吸附性能分值APS作为评价最佳吸附性能MOF材料的标准, 并根据APS对所有候选MOF材料的吸附性能进行了排序, 具有最高APS值的8个MOF材料性质在表2中列出。

图6 298 K、100 kPa下1,3-丁二烯在959个候选MOF材料中吸附量和选择性之间的关系散点图。

Figure 6 Relationship plots of S_{BD} versus N_{BD} for 1,3-butadiene adsorption in 959 candidate MOFs at 298 K and 100 kPa. All points are colored by adsorption performance score (APS) of 1,3-butadiene.

从表2中所列的数据可以看出,具有最佳吸附性能的MOF材料的PLD、LCD和孔隙率都分布在比较窄的范围内。除IWELIG01以外,其它MOFs的PLD都分布在0.342~0.385 nm范围内;除CUVTIX以外,其它MOFs的LCD都分布在0.433~0.480 nm范围内;孔隙率都分布在0.399~0.523范围内。在这8个MOF材料中,有5个MOFs拥有开放金属位点(OMS),APS值最高的4个MOF材料均拥有开放金属位点。这主要归因于OMS可以和烯烃中的 π 键形成强烈相互作用,构成MOF材料对烯烃产生选择性优先吸附的位点^[3,61-62]。如Calero等^[3]通过GCMC模拟和密度泛函理论(DFT)计算证明了Fe-MOF-74中的不饱和Fe原子可以与1,3-丁二烯之间形成强相互作用,从而能够将1,3-丁二烯有效地从C4混合物组分中分离出来。在所有候选MOF材料中,RIGPEE01的APS值最大(26.4),表现出最佳的1,3-丁二烯选择性吸附性能,本工作将RIGPEE01作为研究对象,采用穿透曲线模拟和吸附机理分析进一步验证了其对于C4烯烃混合物组分具有优异的吸附分离性能。

3.2.3 吸附等温线分析

RIGPEE01是由南开大学卜显和课题组基于2,4,6-

三(4-吡啶基)-吡啶合成的Cu(I)-MOF, RIGPEE则是与RIGPEE01相似的另一种单晶结构,它们均具有很好的水热稳定性^[63]。图7a展示了在298 K下1,3-丁二烯,1-丁烯,2-顺式丁烯,2-反式丁烯,异丁烯等5个纯组分在RIGPEE01中的吸附等温线。可以发现,在相同的压力下不同烯烃组分的吸附量大小顺序为 $N_{BD} > N_{2-cis} > N_{2-trans} > N_{iso} > N_{butene}$ 。图7b展示了在298 K下五元C4等摩尔烯烃混合物在RIGPEE01材料中的吸附等温线。在1.0 MPa下,由于能够和RIGPEE01材料中的开放铜位点Cu(I)形成强相互作用,RIGPEE01材料对1,3-丁二烯的吸附量高达 $2.1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$,远远超过对其它四个烯烃组分的吸附量,形成非常明显的竞争性吸附效应。图7c为在298 K下等摩尔1,3-丁二烯/2-顺式丁烯二元混合物在RIGPEE01中的竞争性吸附等温线,同时我们采用IAST^[59]由图7a中的纯组分等温吸附线估算出二元混合物在RIGPEE01中的吸附等温线,发现GCMC模拟结果与IAST理论预测结果吻合良好。IAST理论预测在pyIAST软件上^[64]实现,纯组分的吸附等温线预先用Langmuir模型拟合参数^[60]。

为了评估MOF材料骨架柔性对C4烯烃吸附性能的影响,分别采用UFF力场和柔性力场模拟了4种MOF材料的1,3-丁二烯和1-丁烯的吸附等温线,结果如附图2和附图3所示(参见支持信息),图中红线和蓝线分别代表,实心代表刚性UFF模拟结果,空心代表柔性力场模拟结果。可以看出,在纯组分吸附时,采用柔性和刚性力场分别预测的IRMOF-1和ZIF-8材料对1,3-丁二烯和1-丁烯的优先吸附顺序一致,但IRMOF-10和IRMOF-16对1,3-丁二烯和1-丁烯的优先吸附顺序则相反,说明骨架柔性对C4烯烃吸附性能还是存在较大影响;在混合组分吸附时,采用柔性和刚性力场分别预测的IRMOF系列材料1,3-丁二烯和1-丁烯的优先吸附顺序均发生了反转,只有ZIF-8对1,3-丁二烯和1-丁烯的优先吸附顺序依然保持一致。因此,不论对纯组分还是混合物吸附,骨架柔性对C4烯烃吸附性能都存在重要影响,开发能够快速进行柔性力场模拟的方法是后续研究需要解决的关键问题。

表2 前8个高吸附性能材料以及它们的结构性质

Table 2 Top 8 MOFs with high APS and their physical properties

MOFs	$N_{BD}/$ ($\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$)	S_{BD}	APS	LCD/nm	PLD/nm	VSA/ ($\text{m}^2 \cdot \text{cm}^{-3}$)	ϕ	OMS	Linker ^a	$Q_{st,BD}^0/$ ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)
RIGPEE01	1.90	13.9	26.4	0.433	0.345	566	0.462	Cu	L6	45.26
RIGPEE	1.86	11.5	20.9	0.437	0.350	598	0.468	Cu	L6	50.84
ETIPII	2.28	6.57	15.0	0.441	0.363	795	0.523	Zn	L1, L2	71.60
MORFEG	1.53	8.06	12.3	0.480	0.349	714	0.471	Cu	L5	43.19
IWELIG01	1.35	7.80	10.6	0.469	0.450	512	0.399	none	L4	46.75
YUSGID	1.04	9.96	10.3	0.450	0.372	753	0.425	none	L8, L9	55.54
CUVTIX	1.78	5.77	10.3	0.671	0.342	1159	0.506	none	L7	37.40
FITHIA	1.29	7.76	10.0	0.436	0.385	941	0.431	Sc	L3	55.70

^a Linker为构成MOFs结构的有机链接体类型, L1~L9类型的有机链接体结构详见支持信息附表4。

图7 在 298 K 下、RIGPEE01 中, (a) 不同 C4 烯烃纯组分吸附等温线; (b) 五元 C4 烯烃等摩尔混合组分吸附等温线; 1,3-丁二烯/2-顺式丁烯二元等摩尔混合组分(c)吸附等温线; (d) 0.1 MPa 下固定床穿透曲线。
Figure 7 At 298 K and in RIGPEE01, (a) adsorption isotherms of various pure C4 olefins; (b) adsorption isotherms of quinary equimolar mixture; 1,3-butadiene/2-cis-butene binary equimolar mixture (c) adsorption isotherms; (d) breakthrough curves in fixed column at 0.1 MPa.

3.2.4 穿透曲线预测

采用固定床穿透曲线模拟可以预测出 1,3-丁二烯/2-顺式丁烯的双组分混合物在通过填充 RIGPEE01 材料的固定床时的动态分离效果, 在宏观尺度上为探索实际工业化吸附分离操作条件奠定理论基础。在固定床穿透曲线模拟时, 首先利用图 7a 中的纯组分吸附等温线得到不同组分 Langmuir 模型的拟合参数, 用于描述各组分在固定床吸附剂中的吸附行为, 并假定吸附过程中温度不发生变化。此外, 规定固定床入口物流为 1,3-丁二烯/2-顺式丁烯的双组分等摩尔混合物, 混合物中各组分可以通过 IAST 理论进行描述, 计算过程可以参考本课题组前期的工作^[28,42]。图 7d 为 0.1 MPa 下固定床穿透曲线模拟的结果, 在 1,3-丁二烯/2-顺式丁烯混合物流体进入固定床的瞬时, 固定床出口物流中几乎同时可以检测到高纯度的 2-顺式丁烯组分, 直到无量纲时间 τ 达到 3 左右时, 出口物流中才开始检测到 1,3-丁二烯组分的存在, 表明填充 RIGPEE01 材料的固定床能够非常有效地将 1,3-丁二烯/2-顺式丁烯混合物分离。

3.3 吸附机理

根据上面的分析, 五元等摩尔烯烃混合物在 RIGPEE01 材料中能够产生明显的竞争性吸附, 尤其对 1,3-丁二烯组分兼具高吸附容量和高选择性。与 Zhang 等^[1]提出 MAF-23 对烯烃/烷烃混合物的反转吸附机理不同, RIGPEE01 材料不是优先吸附其它烯烃和烷烃, 而是直接对 1,3-丁二烯产生优先吸附行为。为了进一步探究 1,3-丁二烯在 RIGPEE01 中的优先吸附机理及材料对烯烃混合物的分离机制, 我们采用径向分布函数和结合

能计算方法从分子层面进行了初步分析。

径向分布函数可以解释为系统的区域密度与平均密度之比, 通常被用来描述多体系统的结构有序性。我们采用 RASPA 计算程序, 按式(7)对 1,3-丁二烯/RIGPEE01 平衡吸附体系中主客体相互作用的原子对径向分布函数进行统计:

$$g_{ij}(r) = \frac{\Delta N_{ij} V}{4\pi r^2 \Delta r N_i N_j} \quad (7)$$

其中 r 为原子 i 和 j 之间的几何质心距离, ΔN_{ij} 为原子 j 在 i 周围 r 到 $r+\Delta r$ 的范围的个数, V 为系统体积, N_i 和 N_j 分别代表原子 i 和原子 j 的个数。

图 8 所示为在 298 K、0.1 MPa 的条件下 1,3-丁二烯中间的碳原子(C_but)与 RIGPEE01 材料骨架上的不同原子(Cu, N, C, H)之间的径向分布函数。由此可以看出, C_but 与 RIGPEE01 材料中 Cu(I)原子之间的相互作用的峰值(0.35 nm 处)最强, 表明二者之间存在强相互作用, 并且其相互作用距离略小于材料的自由孔径大小(LCD=0.433 nm)。此外, C_but 与 RIGPEE01 材料中的其它原子之间形成的原子对径向分布函数并没有出现特别明显的峰值, 因此 RIGPEE01 材料对 1,3-丁二烯分子产生的优先吸附行为应主要归因于 Cu(I)金属原子与 C_but 之间形成的强相互作用。图 9a 所示为在 298 K、0.1 MPa 下分子模拟的 1,3-丁二烯在 RIGPEE01 中吸附达到平衡时的构象。由此可以看出, 1,3-丁二烯的中心碳原子和 RIGPEE01 骨架上的 Cu(I) 金属原子之间的保持规整的距离, 1,3-丁二烯分子可以刚好插入到 RIGPEE01 骨架的自由空腔内, 并且相互之间排列整齐有序, 进一步证实 RIGPEE01 材料中大小合适的自由孔为 1,3-丁二烯分子优先吸附提供了理想的微环境。

图8 298 K、0.1 MPa 下, RIGPEE01 不同骨架原子与 1,3-丁二烯相互作用原子对的径向分布函数。

Figure 8 Radial distribution functions of interaction atom pairs between various framework atoms of RIGPEE01 and 1,3-butadiene at 298 K and 0.1 MPa.

图9 (a) 分子模拟的1,3-丁二烯在RIGPEE01中吸附平衡构象, 浅蓝色圆球: 联合碳原子; 粉色、灰色及蓝色线分别代表RIGPEE01中的Cu、C和N原子; 密度泛函理论优化RIGPEE01中(b) 1,3-丁二烯; (c) 1-丁烯; (d) 2-顺式丁烯; (e) 2-反式丁烯; (f) 异丁烯分子吸附构象与结合能. 绿色球为客体C原子, 灰、蓝和粉色球分别为RIGPEE01材料C、N和Cu原子. 为清晰可见, 将客体H原子省去. 结合能 E 和原子间距离的单位分别为 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 和nm.

Figure 9 (a) Equilibrium configuration of 1,3-butadiene adsorbed in RIGPEE01 under molecular simulation, ice blue spheres refer to united carbon atoms of 1,3-butadiene; pink, grey and blue lines refer to Cu, C and N atoms, respectively; equilibrium configuration and binding energy of (b) 1,3-butadiene; (c) 1-butene; (d) 2-*cis*-butene; (e) 2-*trans*-butene; (f) isobutene adsorbed in RIGPEE01, calculating by density functional theory for geometrical optimization. Green sphere refers to carbon in guest molecule. Grey, blue and pink spheres refer to C, N and Cu atoms, respectively, in RIGPEE01. H atoms in guest molecule are omitted for clarity. The unit of binding energy E and distance of atom pairs are $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ and nm, respectively.

此外, 我们利用 Materials Studio 软件中的 CASTEP 模块计算了 1,3-丁二烯和 1-丁烯等分子与 RIGPEE01 骨架的结合能, 如图 9b~9f 所示. CASTEP 模块中的 DFT 计算方法可以得到比分子模拟更精确的结果, 图 9b~9f 比较了不种客体分子与 RIGPEE01 骨架中 Cu 原子相互作用的最优化构象. 我们发现, 1,3-丁二烯和 1-丁烯分子中与 Cu 原子相互作用最近的原子均为 sp^2 杂化 C 原子, 其它 3 种 C₄ 烯烃分子中与 Cu 原子相互作用最近的原子则为. 与 RDF 计算结果一致, 1,3-丁二烯与 Cu 原子结合能高于 1-丁烯分子, 同时这两个分子与 Cu 原子相互作用的平衡构象存在明显差异, 1-丁烯分子中离 Cu 原子最近的为#1 位 sp^2 杂化 C 原子, 而 1,3-丁二烯中离最近的为#2 位 sp^2 杂化 C 原子, 这应该归因于 1,3-丁二烯中存在两个双键能够与 Cu 原子形成耦合效应, 将#2 和#3 位 sp^2 杂化 C 原子拉向 Cu 原子方向, 而将#1 和#4 位 sp^2 杂化 C 原子推向相反的方向. 2-顺式丁烯、2-反式丁烯和异丁烯中离 Cu 原子最近的为 sp^3 杂化 C 原子, 尽管但 2-反式丁烯和异丁烯分子与 RIGPEE01 骨架的结合能均高于 1,3-丁二烯, 但由于 sp^3 杂化 C 原子与 sp^2 杂化 C 原子相比具有更大的空间位阻效应, 从而使得 RIGPEE01 骨架更易吸附 1,3-丁二烯分子.

4 结论

以材料结构参数、力学性能和吸附性能分值作为评价标准, 采用组合筛选策略实现了对 12723 个

CoRE-MOFs 的高通量计算筛选, 确定了对 C₄ 烯烃混合物组分具有最佳选择性吸附性能的 8 种真实 MOF 材料. 力学性能结果分析表明, MOF 材料的体积模量和剪切模量均随着 LCD 的增大而减小, 高体积模量的 MOF 材料的 LCD 集中在 1.0 nm 以下, 而 VSA 集中在 500 至 1400 $\text{m}^2\cdot\text{cm}^{-3}$ 范围内. 通过分析 959 个候选 MOF 材料结构对五元烯烃混合物组分吸附性能的影响, 发现 MOF 材料对 1,3-丁二烯的吸附量 N_{BD} 随着 LCD 增大而呈现先增加后减小的变化, 但 VSA 的增大则有利于提高 N_{BD} . MOF 材料的 N_{BD} 和选择性 S_{BD} 之间表现出明显的翘翘板效应, 通过采用吸附性能分值 APS 来评价 MOF 材料可以得到兼具 N_{BD} 和选择性 S_{BD} 优异性能的结构. 筛选出的 8 种最佳吸附性能 MOF 材料的结构性质均分布在较窄的范围内, 其中 5 种材料均含有开放金属位点. 通过固定床穿透曲线模拟表明, 当 2-顺式丁烯/1,3-丁二烯双组分混合物通过填充有 RIGPEE01 (APS 最高的 MOF) 材料的固定床时, 能够在出口物流中得到高纯度的 2-顺式丁烯组分. 进一步的径向分布函数和结合能计算分析表明, RIGPEE01 材料对 C₄ 烯烃混合物中的 1,3-丁二烯产生优先吸附行为的原因有两点, 一是 1,3-丁二烯分子中的两个双键能够形成 π 键耦合效应, 使其#2 位碳原子与 RIGPEE01 材料中的骨架 Cu(I) 原子形成强配位相互作用, 为 1,3-丁二烯分子吸附提供了优先吸附位点; 二是 RIGPEE01 材料中的自由孔大小适当, 为 1,3-丁二烯分子优先吸附提供了理想的微环境. 总之, 本工作通过高

通量筛选得到了对 C4 烯烃混合物具有高选择性吸附性能的 8 种 MOF 材料, 并探讨了 MOF 材料对 C4 烯烃混合物的吸附性能与结构性质之间的关系, 为从分子尺度设计新型 MOF 材料应用于烯烃/烷烃混合物的吸附分离奠定了理论基础。

References

- [1] Liao, P. Q.; Huang, N. Y.; Zhang, W. X.; Zhang, J. P.; Chen, X. M. *Science* **2017**, 356, 1193.
- [2] Zhang, Z.; Yang, Q.; Cui, X.; Yang, L.; Bao, Z.; Ren, Q.; Xing, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, 56, 16282.
- [3] Luna-Triguero, A.; Vicent-Luna, J. M.; Poursaeidesfahani, A.; Vlught, T. J. H.; Sanchez-De-Armas, R.; Gomez-Alvarez, P.; Calero, S. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, 10, 16911.
- [4] Kishida, K.; Okumura, Y.; Watanabe, Y.; Mukoyoshi, M.; Bracco, S.; Comotti, A.; Sozzani, P.; Horike, S.; Kitagawa, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, 55, 13784.
- [5] Sholl, D. S.; Lively, R. P. *Nature* **2016**, 532, 435.
- [6] Cadiau, A.; Adil, K.; Bhatt, P. M.; Belmabkhout, Y.; Eddaoudi, M. *Science* **2016**, 353, 137.
- [7] Mofarrah, M.; Sadrameli, M.; Towfighi, J. *J. Chem. Eng. Data* **2003**, 48, 1256.
- [8] Grande, C. A.; Gascon, J.; Kapteijn, F.; Rodrigues, A. E. *Chem. Eng. J.* **2010**, 160, 207.
- [9] Ma, X. L.; Williams, S.; Wei, X. T.; Knip, J.; Lin, Y. S. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2015**, 54, 9824.
- [10] Sumida, K.; Rogow, D. L.; Mason, J. A.; McDonald, T. M.; Bloch, E. D.; Herm, Z. R.; Bae, T.-H.; Long, J. R. *Chem. Rev.* **2012**, 112, 724.
- [11] Britt, D.; Tranchemontagne, D.; Yaghi, O. M. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2008**, 105, 11623.
- [12] Li, J.-R.; Sculley, J.; Zhou, H.-C. *Chem. Rev.* **2012**, 112, 869.
- [13] Furukawa, H.; Cordova, K. E.; O'keeffe, M.; Yaghi, O. M. *Science* **2013**, 341, 974.
- [14] Suh, M. P.; Park, H. J.; Prasad, T. K.; Lim, D. W. *Chem. Rev.* **2012**, 112, 782.
- [15] Alduhaish, O.; Li, B.; Arman, H.; Lin, R.-B.; Zhao, J. C.-G.; Chen, B. *Chin. Chem. Lett.* **2017**, 28, 1653.
- [16] Ghalei, B.; Wakimoto, K.; Wu, C. Y.; Isfahani, A. P.; Yamamoto, T.; Sakurai, K.; Higuchi, M.; Chang, B. K.; Kitagawa, S.; Sivanah, E. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, 58, 19034.
- [17] Yang, D.; Gates, B. C. *ACS Catal.* **2019**, 9, 1779.
- [18] Sumer, Z.; Keskin, S. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2017**, 56, 8713.
- [19] Chiau Junior, M. J.; Wang, Y.; Wu, X.; Cai, W. *Int. J. Hydrogen Energy* **2020**, 45, 27320.
- [20] Bao, Z.; Chang, G.; Xing, H.; Krishna, R.; Ren, Q.; Chen, B. *Energy Environ. Sci.* **2016**, 9, 3612.
- [21] Xiang, S. C.; Zhang, Z.; Zhao, C. G.; Hong, K.; Zhao, X.; Ding, D. R.; Xie, M. H.; Wu, C. D.; Das, M. C.; Gill, R. *Nat. Commun.* **2011**, 2, 204.
- [22] Cui, X.; Chen, K.; Xing, H.; Yang, Q.; Krishna, R.; Bao, Z.; Wu, H.; Zhou, W.; Dong, X.; Han, Y. *Science* **2016**, 353, 141.
- [23] Li, B.; Cui, X.; O'nolan, D.; Wen, H.-M.; Jiang, M.; Krishna, R.; Wu, H.; Lin, R.-B.; Chen, Y.-S.; Yuan, D. *Adv. Mater.* **2017**, 29, 1704210.1.
- [24] Cadiau, A.; Adil, K.; Bhatt, P. M.; Belmabkhout, Y.; Eddaoudi, M. *Science* **2016**, 353, 137.
- [25] Bae, Y. S.; Lee, C. Y.; Kim, K. C.; Farha, O. K.; Nickias, P.; Hupp, J. T.; Nguyen, S. T.; Snurr, R. Q. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 1857.
- [26] Wang, H.; Dong, X. L.; Lin, J. Z.; Teat, S. J.; Jensen, S.; Cure, J.; Alexandrov, E. V.; Xia, Q. B.; Tan, K.; Wang, Q. N.; Olson, D. H.; Proserpio, D. M.; Chabal, Y. J.; Thonhauser, T.; Sun, J. L.; Han, Y.; Li, J. *Nat. Commun.* **2018**, 9, 11.
- [27] Herm, Z. R.; Wiers, B. M.; Mason, J. A.; Van Baten, J. M.; Hudson, M. R.; Zajdel, P.; Brown, C. M.; Masciocchi, N.; Krishna, R.; Long, J. R. *Science* **2013**, 340, 960.
- [28] Peng, L.; Zhu, Q.; Wu, P. L.; Wu, X. J.; Cai, W. Q. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2019**, 21, 8508.
- [29] Qiao, Z. W.; Xu, Q. S.; Jiang, J. W. *J. Mater. Chem. A* **2018**, 6, 18898.
- [30] Boyd, P. G.; Chidambaram, A.; Garcia-Diez, E.; Ireland, C. P.; Daff, T. D.; Bounds, R.; Gladysiak, A.; Schouwink, P.; Moosavi, S. M.; Maroto-Valer, M. M.; Reimer, J. A.; Navarro, J. A. R.; Woo, T. K.; Garcia, S.; Stylianou, K. C.; Smit, B. *Nature* **2019**, 576, 253.
- [31] Nazarian, D.; Camp, J. S.; Sholl, D. S. *Chem. Mater.* **2016**, 28, 785.
- [32] Wilmer, C. E.; Farha, O. K.; Bae, Y. S.; Hupp, J. T.; Snurr, R. Q. *Energy Environ. Sci.* **2012**, 5, 9849.
- [33] Wang, L.; Fang, G. Y.; Yang, Q. Y. *CIESC J.* **2019**, 70, 1135 (in Chinese). (王磊, 方桂英, 阳庆元, 化工学报, **2019**, 70, 1135.)
- [34] Yang, W. Y.; Liang, H.; Qiao, Z. W. *Acta Chim. Sinica* **2018**, 76, 785 (in Chinese). (杨文远, 梁红, 乔智威, 化学学报, **2018**, 76, 785.)
- [35] Cai, C. Z.; Li, L. F.; Deng, X. M.; Li, S. H.; Liang, H.; Qiao, Z. W. *Acta Chim. Sinica* **2020**, 78, 427 (in Chinese). (蔡铖智, 李丽凤, 邓小梅, 李树华, 梁红, 乔智威, 化学学报, **2020**, 78, 427.)
- [36] Liu, Z. L.; Li, W.; Liu, H.; Zhuang, X. D.; Li, S. *Acta Chim. Sinica* **2019**, 77, 323 (in Chinese). (刘治鲁, 李炜, 刘昊, 庄旭东, 李松, 化学学报, **2019**, 77, 323.)
- [37] Bian, L.; Li, W.; Wei, Z.; Liu, X.; Li, S. *Acta Chim. Sinica* **2018**, 76, 303 (in Chinese). (卞磊, 李炜, 魏振振, 刘晓威, 李松, 化学学报, **2018**, 76, 303.)
- [38] Chung, Y. G.; Haldoupis, E.; Bucior, B. J.; Haranczyk, M.; Lee, S.; Zhang, H.; Vogiatzis, K. D.; Milisavljevic, M.; Ling, S.; Camp, J. S.; Slater, B.; Siepmann, J. I.; Sholl, D. S.; Snurr, R. Q. *J. Chem. Eng. Data* **2019**, 64, 5985.
- [39] Willems, T. F.; Rycroft, C.; Kazi, M.; Meza, J. C.; Haranczyk, M. *Microporous Mesoporous Mater.* **2012**, 149, 134.
- [40] Rappe, A. K.; Casewit, C. J.; Colwell, K. S.; Goddard, W. A.; Skiff, W. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 10024.
- [41] Babarao, R.; Jiang, J. *Langmuir* **2008**, 24, 6270.
- [42] Wu, X. J.; Zhao, P.; Fang, J. M.; Wang, J.; Liu, B. S.; Cai, W. Q. *Acta Phys.-Chim. Sin.* **2014**, 30, 2043 (in Chinese). (吴选军, 赵鹏, 方继敏, 王杰, 刘保顺, 蔡卫权, 物理化学学报, **2014**, 30, 2043.)
- [43] Skoulidas, A. I.; Sholl, D. S. *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, 15760.
- [44] Wick, C. D.; Martin, M. G.; Siepmann, J. I. *J. Phys. Chem. B* **2000**, 104, 8008.
- [45] Maerzke, K. A.; Schultz, N. E.; Ross, R. B.; Siepmann, J. I. *J. Phys. Chem. B* **2009**, 113, 6415.
- [46] Karavias, F.; Myers, A. L. *Mol. Simul.* **1991**, 8, 51.
- [47] Wu, X.; Wang, Y.; Cai, Z.; Zhao, D.; Cai, W. *Chem. Eng. Sci.* **2020**, 226, 115837.
- [48] Wu, H.; Yildirim, T.; Zhou, W. *J. Phys. Chem. Lett.* **2013**, 4, 925.
- [49] Dubbeldam, D.; Calero, S.; Ellis, D. E.; Snurr, R. Q. *Mol. Simul.* **2015**, 42, 81.
- [50] Dubbeldam, D.; Walton, K. S.; Ellis, D. E.; Snurr, R. Q. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 4496.
- [51] Wu, X.; Huang, J.; Cai, W.; Jaroniec, M. *RSC Adv.* **2014**, 4, 16503.
- [52] Moghadam, P. Z.; Rogge, S. M. J.; Li, A.; Chow, C.-M.; Wieme, J.; Moharrami, N.; Aragones-Anglada, M.; Conduit, G.; Gomez-Gualdron, D. A.; Van Speybroeck, V.; Fairen-Jimenez, D. *Matter* **2019**, 1, 219.
- [53] "Materials Studio", Accelrys Software Inc: San Diego, CA 92121, USA, **2001-2013**.
- [54] Wu, X. J.; Li, L.; Fang, T. G.; Wang, Y. T.; Cai, W. Q.; Xiang, Z. H. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2017**, 19, 9261.
- [55] Wu, X. J.; Peng, L.; Xiang, S. C.; Cai, W. Q. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2018**, 20, 30150.
- [56] Yang, R. T. *Adsorbents: Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons Inc., New Jersey, **2003**.
- [57] Ruthven, D. M.; Farooq, S.; Knaebel, K. S. *Pressure Swing Adsorption*, VCH Publisher, New Jersey, **1994**.
- [58] Goto, M.; Smith, J. M.; McCoy, B. J. *Chem. Eng. Sci.* **1990**, 45, 443.
- [59] Myers, A. L.; Prausnitz, J. M. *AIChE J.* **1965**, 11, 121.
- [60] Golshan-Shirazi, S.; Guiochon, G. *Anal. Chem.* **1988**, 60, 2364.
- [61] Ferreira, A. F. P.; Santos, J. C.; Plaza, M. G.; Lamia, N.; Loureiro, J. M.; Rodrigues, A. E. *Chem. Eng. J.* **2011**, 167, 1.
- [62] Li, K. H.; Olson, D. H.; Seidel, J.; Emge, T. J.; Gong, H. W.; Zeng, H. P.; Li, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 10368.
- [63] Chen, Y. Q.; Li, G. R.; Chang, Z.; Qu, Y. K.; Zhang, Y. H.; Bu, X. H. *Chem. Sci.* **2013**, 4, 3678.
- [64] Simon, C. M.; Smit, B.; Haranczyk, M. *Comput. Phys. Commun.* **2016**, 200, 364.

(Cheng, B.)