

---

# 杂化唑基超微孔框架材料的孔构型控制用于丙烷丙烯高效筛分

作者：writer 来源：科学网

本文原地址：<https://www.iikx.com/news/progress/30340.html>

*本文仅供学习交流之用，版权归原作者所有，请勿用于商业用途！*

杂化唑基超微孔框架材料的孔构型控制用于丙烷丙烯高效筛分。

2024年11月15日，中国石油大学（北京）彭云雷、陈光进和爱尔兰利默里克大学Michael J. Zaworotko等在Nature Chemistry期刊上发表了一篇题为Pore configuration control in hybrid azolate ultra-microporous frameworks for sieving propylene from propane的研究成果。该研究报道了一类杂化唑基超微孔框架材料（Hybrid Azolate ultra-microporous Frameworks, HAF-1），其喉道孔径正好处于丙烯（C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>）和丙烷（C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>）分子的动力学直径之间，实现了C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>/C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>混合物的高效分子筛分。

论文通讯作者是彭云雷教授，陈光进教授和Michael J. Zaworotko教授，第一作者是中国石油大学（北京）硕士生田永君（现天津大学博士生）和爱尔兰利默里克大学博士生邓呈华（现芝加哥大学博士后）。

C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>/C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>高效分离是石油化工领域长期面临的问题和挑战。传统低温精馏分离工艺耗能巨大、资本投入高昂。基于多孔材料的物理吸附分离技术由于具有优异的分选性能和较低的能耗，被视为一种可替代的分选方法。而金属有机框架（Metal-Organic Frameworks, 简称MOFs）材料因其具有较高比表面积、可调的孔道尺寸和表面化学环境等优点，被认为是应用于复杂碳氢化合物分选的理想吸附剂。其中，基于尺寸筛分的MOFs材料因表现出较高的吸附选择性而备受关注。

目前常见的分子筛分模型，包括Narrow sieving channel模型、pearl-necklace channel模型和最近提出的Local-path limited channel模型。尽管这些研究报道了MOFs材料在C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>/C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>分选中展现出优异的分选性能，但它们仍然难以同时实现吸附容量、扩散动力学和主客体相互作用之间的高效协同。

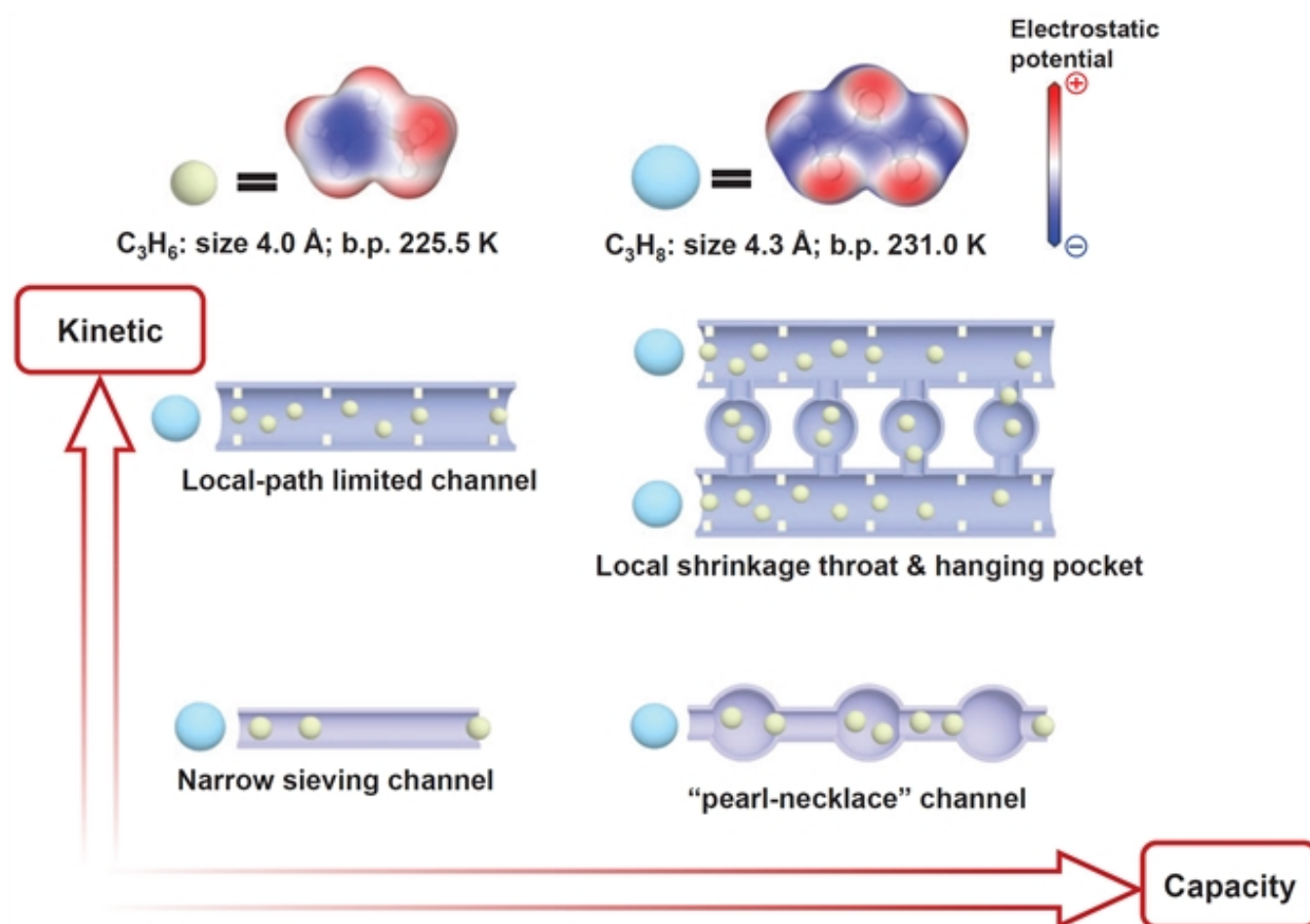


图1：气体分子示意图及筛分机理模型。

为了解决上述难题，彭云雷/陈光进教授团队提出一种新的筛分机制—Local shrinkage throat hanging pocket（图1）。这种新的模型协同了Local-path limited channel和pearl-necklace channel模型的优点，解决了分子筛分吸附剂面临的吸附容量、扩散动力学和主客体结合相互作用之间难以高效协同的难题。

在这项工作中作者首次提出了杂化唑基超微孔框架（Hybrid azolate ultra-microporous frameworks, HAFs）这一全新的材料概念。并基于晶体工程和网络化学策略，通过对有机构筑单元进行精细调节获得了两种同构HAFs材料HAF-1和HAF-2。其中HAF-1具有独特的结构特征：两条具有局部限域的一维通道被并联的一系列分子笼连通。其中一维通道的局部限域窗口和分子笼链接处的收缩孔喉正好处于 $C_3H_6$ 和 $C_3H_8$ 的分子直径之间，从而为 $C_3H_8/C_3H_6$ 混合物的高效分子筛分奠定了基础。单晶X射线衍射和计算模拟表明，收缩通道和悬挂分子口袋是实现高筛分效率和高 $C_3H_6$ 吸附容量的关键。动态穿透实验表明，只需一个吸附-解吸循环，HAF-1即可从 $C_3H_6/C_3H_8$ 混合物中获得高纯度（ $\geq 99.7\%$ ）的 $C_3H_6$ ，产率为33.9L kg<sup>-1</sup>。

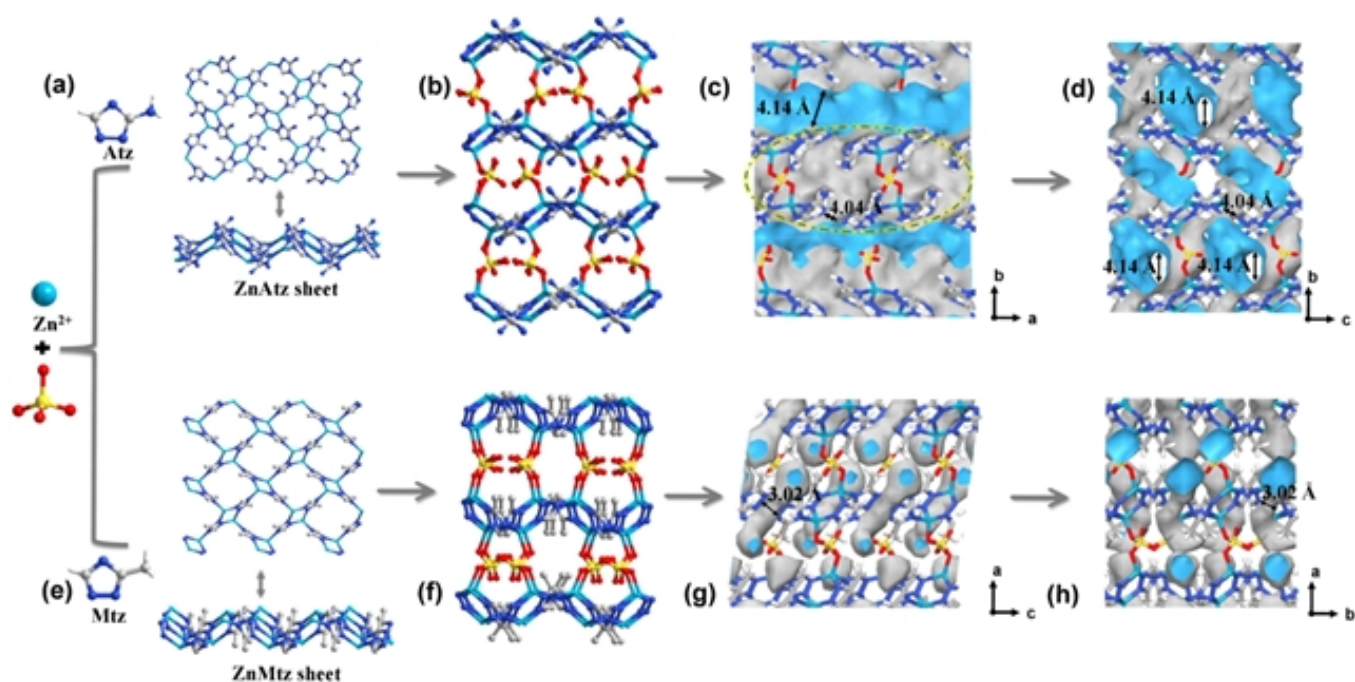


图2：HAF-1（氨基）和HAF-2（甲基）的通道类型和晶体结构。

单晶X射线衍射分析揭示了该材料拥有三维网络结构（图2），这类MOF材料的相邻层呈现出非对称型结构，这与传统的pcu拓扑空间构型（如吡嗪基SIFSIX系列HUMs）不同。其中，HAF-1孔道内具有局部收缩孔喉能够有效地排除较大的 $\text{C}_3\text{H}_8$ 分子。同时，通道内悬挂的分子笼为 $\text{C}_3\text{H}_6$ 分子提供了充足的容纳空间。这种结构特点保证了Local shrinkage throat hanging pocket分子筛分模式的可行性。

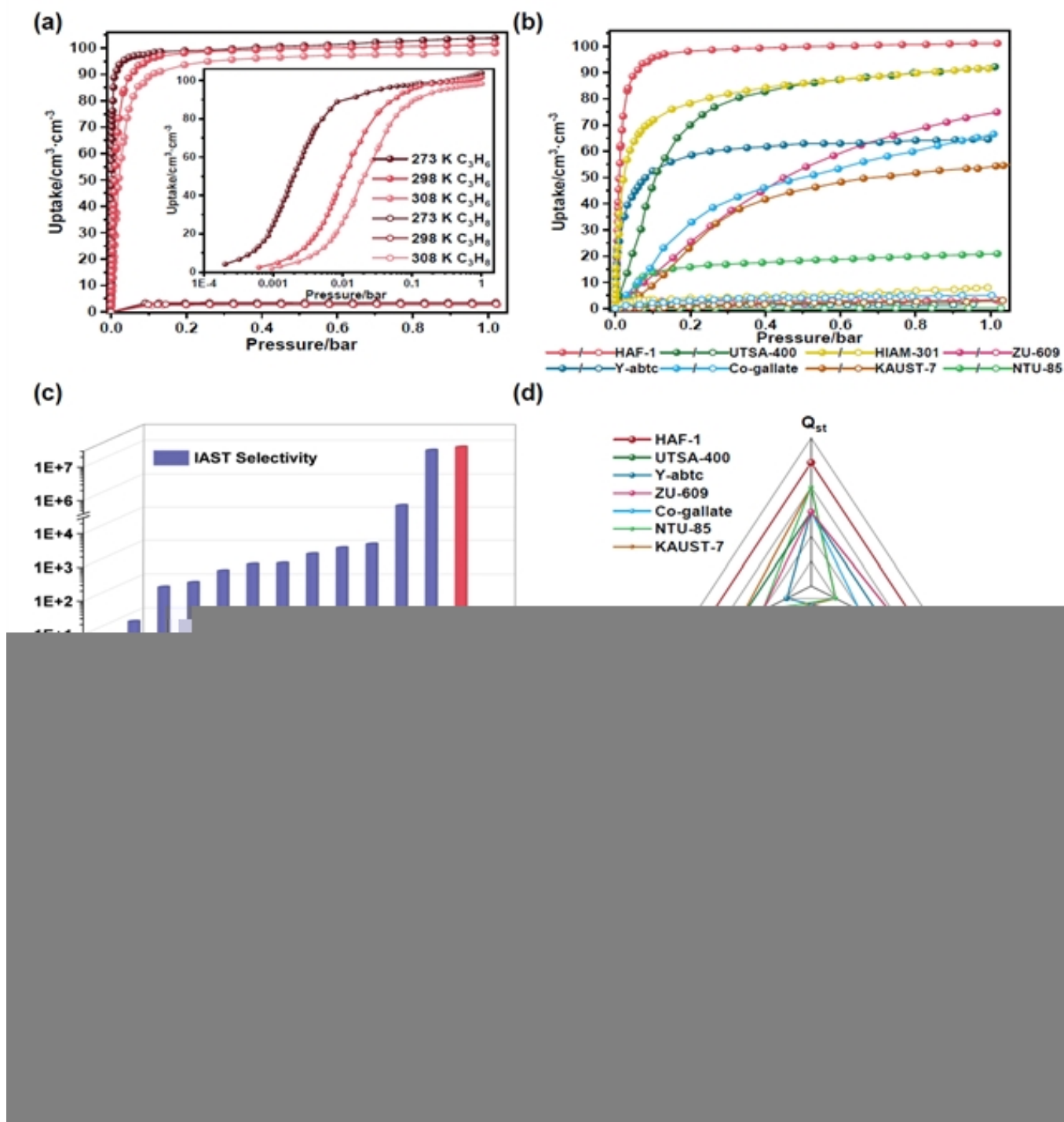


图3：气体吸附性能。

根据不同温度下的单组分吸附等温线，作者们研究了HAF-1对 $C_3H_6$ 和 $C_3H_8$ 的选择吸附性。在298 K，1bar下 $C_3H_6$ 在HAF-1上的吸附容量为 $101.61 cm^3 \cdot cm^{-3}$ ，表明HAF-1对 $C_3H_6$ 分子展现出较强的结合亲和力。其IAST选择性高达 $1.67 \times 10^7$ （298K），明显优于文献报道的许多筛分选择性材料。动态吸附等温线和差示扫描量热法（DSC）分析进一步验证了HAF-1动态吸附方面也实现了对 $C_3H_6$ 分子的高效捕获。

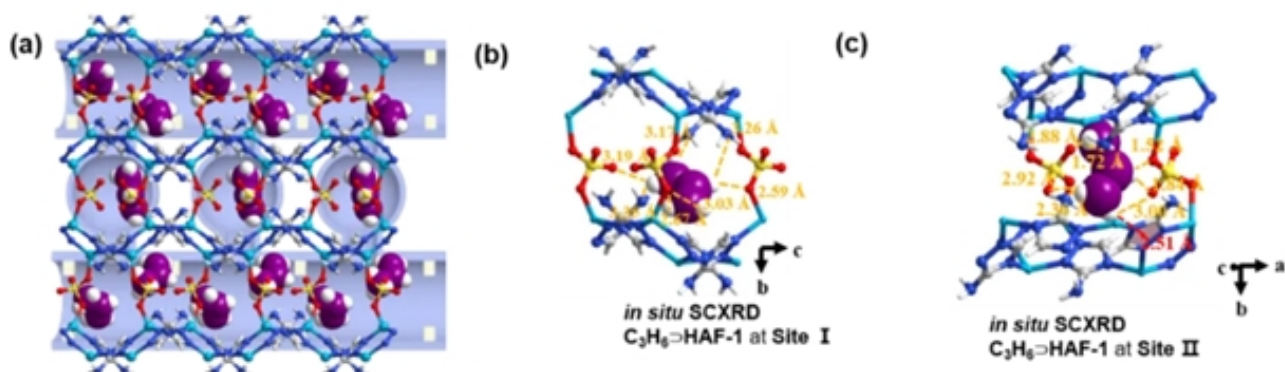


图4：气体负载的SCXRD分析。

作者利用原位单晶X射线衍射实验证实了Local shrinkage throathanging pocket分子筛分模式（图4）。吸附位点I位于具有收缩喉部的宽敞通道内，另一吸附位点II则处于HAF-1悬挂的分子笼口袋中。

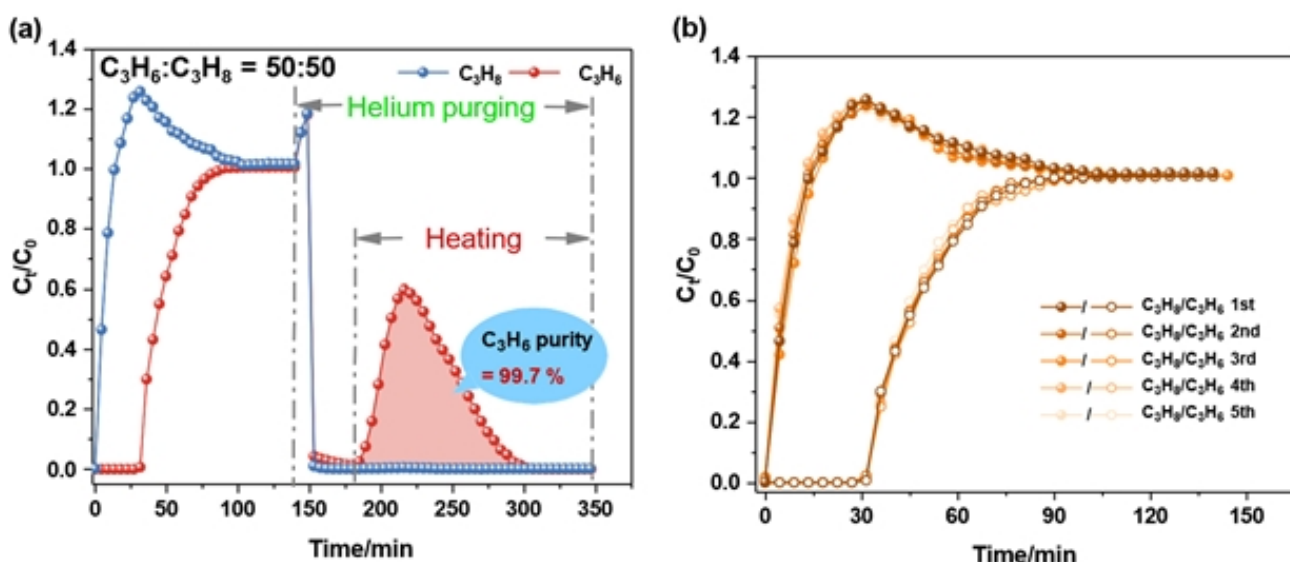


图5：穿透实验。

为了证明材料的实际分离效果和循环稳定性，作者在298K，1bar下进行了动态气体吸附实验，以探讨气体吸附质和吸附剂之间的传质效应（图5）。实验结果表明，HAF-1仅需通过一个吸附-解吸循环就能够实现从C3H6/C3H8（50:50 v/v）混合物中获得高纯度（≥ 99.7%）的C3H6，产率为33.9L kg<sup>-1</sup>。

该工作提出一类杂化唑基超微孔框架材料，其中HAF-1对C3H6分子表现出较强的结合亲和力且具有最高体积吸附容量，打破了C3H6吸附容量、选择性、扩散动力学和主-客体相互作用之间难以高效协同的障碍，从而实现通过一个吸附-解吸循环在C3H6/C3H8（50:50 v/v）混合物中获得高纯度的C3H6。这项工作从底层材料构筑开始就充分考虑了实用性和科学价值。利用廉价易得的原料在纯水溶剂中构筑高稳定的共价键实现材料的绿色，经济，稳定和精准构筑。此工作为多孔材料的工业化应用奠定了坚实的理论和实践基础。（来源：科学网）

---

相关论文信息：<https://doi.org/10.1038/s41557-024-01672-0>

作者：彭云雷等 来源：《自然-化学》

更多 科学进展 请访问 <https://www.iikx.com/news/progress/>

本文版权归原作者所有，请勿用于商业用途，[爱科学iikx.com](https://www.iikx.com)转发