

评论

Commentary

超快吸附动力学分子筛用于丙烷和丙烯分离

Ultrafast-adsorption-kinetics molecular sieving of propylene from propane

张瑞珂, 周炯*

Ruike Zhang, Jiong Zhou*

化学系, 理学院, 东北大学, 沈阳市 110819, 辽宁省, 中国

Department of Chemistry, College of Sciences, Northeastern University, Shenyang 110819, Liaoning Province, China

通讯作者: 周炯, zhoujiong@mail.neu.edu.cn Corresponding authors: Jiong Zhou, zhoujiong@mail.neu.edu.cn

引用格式

张瑞珂, 周炯. 超快吸附动力学分子筛用于丙烷和丙烯分离. 清洁能源科学与技术. 2024; 2(2): 147.

<https://doi.org/10.18686/cncest.v2i2.147>

Zhang R, Zhou J. Ultrafast-adsorption-kinetics molecular sieving of propylene from propane (Chinese). Clean Energy Science and Technology. 2024; 2(2): 147.

<https://doi.org/10.18686/cest.v2i2.147>

文章信息

收稿日期: 2024-01-18

录用日期: 2024-03-04

发表日期: 2024-03-20

版权信息



版权 © 2024 作者。

《清洁能源科学与技术》由 Universe Scientific Publishing 出版。本作品采用知识共享署名 (CC BY) 许可协议进行许可。
<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>English edition of this article is available online at <https://cae.usp-pl.com/index.php/cest/article/view/126>

由于丙烯 (C_3H_6) 和丙烷 (C_3H_8) 具有相似的物理化学性质, 因此丙烯和丙烷的分离成本非常高, 被列为改变世界的七大化学分离之一 [1]。高纯度 C_3H_6 是生产聚丙烯和丙烯腈的重要原料 [2]。然而, C_3H_8 是 C_3H_6 生产过程中产生的副产品, 其结构和沸点与 C_3H_6 相似 [3]。传统的蒸馏法分离 C_3H_6 和 C_3H_8 能耗高, 分离效果不明显 [4]。因此, 迫切需要开发更节能、更高效的 C_3H_6 和 C_3H_8 分离方法。

分子筛是一种多孔材料, 可选择性地吸附特定大小和形状 of 分子, 常用于物质提纯 [5,6]。在过去的几十年中, 由于分子筛在其有限的纳米孔内同时存在分子筛分和分子扩散之间的竞争关系, 因此分子筛一直具有吸附动力学缓慢的问题 [7]。因此, 设计具有适当孔径的分子筛, 以低能耗和高分离效率分离 C_3H_6 和 C_3H_8 仍然是一项具有挑战性的任务。

最近, Cui 等在《科学》杂志上发表了他们关于 C_3H_6 纯化的最新研究成果 [8]。他们根据 ZU-609 的二维结构 (图 1(A)), 开发了一种名为 ZU-609 的分子筛, 该分子筛由有机连接体和金属铜节点组成, 并通过加入磺酸阴离子对其进行了合理改性。这种设计成功地控制了分子筛的孔径和形状, 从而在 ZU-609 中形成了分子筛门和快速扩散通道。如图 1(B) 和图 1(C) 所示, ZU-609 分子筛门的横截面尺寸为 $4.2 \text{ \AA} \times 5.1 \text{ \AA}$, 介于 C_3H_6 ($4.1 \text{ \AA} \times 5.1 \text{ \AA}$) 和 C_3H_8 ($5.3 \text{ \AA} \times 5.1 \text{ \AA}$) 的分子尺寸之间。这种精确的筛门截面尺寸可以将 C_3H_8 从 C_3H_6 中排除。平衡吸附等温线表明, 在 298 K 时, C_3H_6 和 C_3H_8 的吸附比为 22.3, 这证明 ZU-609 具有出色的 C_3H_6 筛分性能 (图 1(D))。

对于多孔材料来说, 吸附动力学是衡量气体吸附效率的一个重要指标 [9-11]。Cui 等将 ZU-609 与之前报道的分子筛, 如沸石-4A、Co-gallate 和 KAUST-7, 进行了比较 [8]。结果发现, 由于磺酸阴离子和螺旋排列的金属有机结构组成的大通道并存, 导致 ZU-609 中 C_3H_6 的扩散系数比其他分子筛高出一到两个数量级 (图 1(E))。对 ZU-609 吸附 C_3H_6 后的模拟分析表明, C_3H_6 分子的吸附构型主要分布在 ZU-609 中阴离子的周围 (图 1(F))。此外, 利用色散校正密度泛函理论 (density functional theory, DFT-D) 模拟的最小能量路径曲线清楚

地显示了丙烯分子在 ZU-609 通道中扩散时的局部扩散能垒（图 1(G)）。这些计算研究提供了分子水平的见解，有助于了解 C₃H₆ 在 ZU-609 中的封闭吸附和吸附动力学。

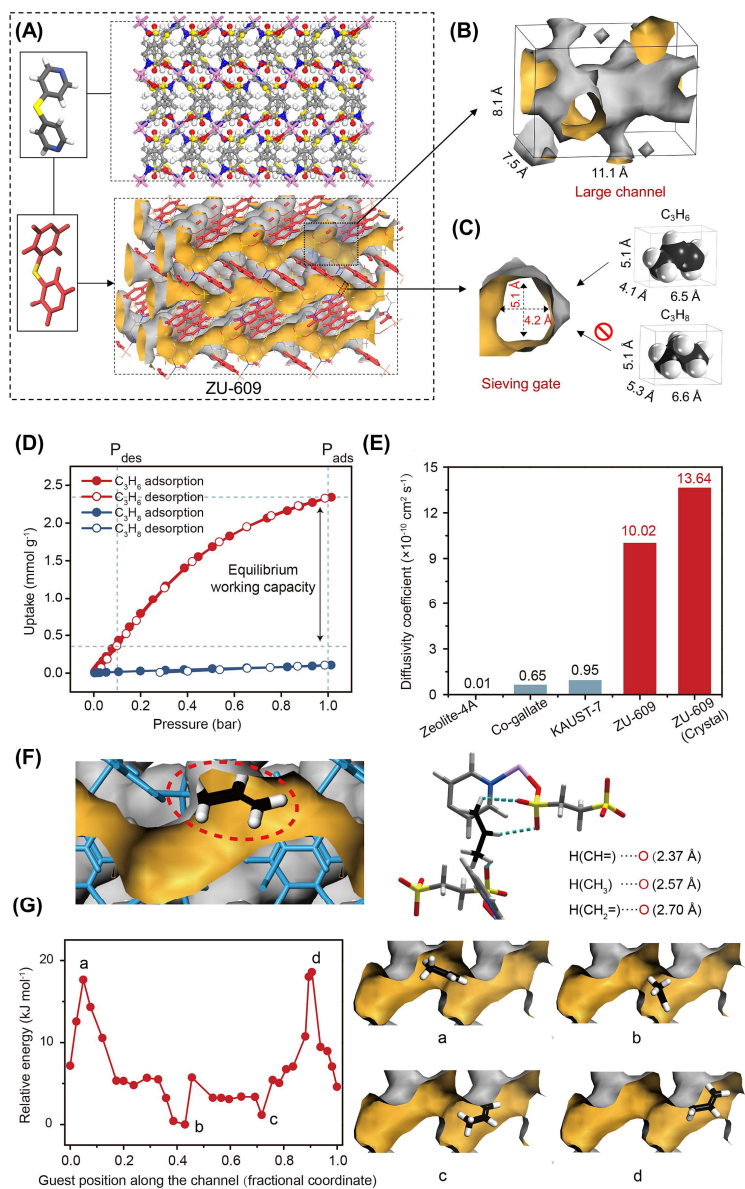


图 1. (A) ZU-609 的结构。(B) ZU-609 通道的结构。(C) ZU-609 的孔径、C₃H₆ 和 C₃H₈ 的结构和尺寸。(D) ZU-609 对 C₃H₆ 和 C₃H₈ 的气体吸附等温线。(E) ZU-609 与已报道的多孔材料的 C₃H₆ 扩散系数比较。(F) ZU-609 中 C₃H₆ 的吸附构型。(G) C₃H₆ 在 ZU-609 中的模拟最小能量路径曲线和图像。经 Cui 等 [8] 授权转载。版权所有 2024 AAAS。

Figure 1. (A) Structure of ZU-609. (B) Structure of large channel. (C) Structure and size of sieving gate, C₃H₆, and C₃H₈. (D) Gas sorption isotherms of C₃H₆ and C₃H₈ by ZU-609. (E) Comparison of C₃H₆ diffusivity coefficient of ZU-609 with those of reported porous materials. (F) Adsorption configuration of C₃H₆ in ZU-609. (G) Simulated minimum energy path profile and images for C₃H₆ in ZU-609. Reproduced with permission from Cui et al. [8]. Copyright 2024 AAAS.

值得注意的是，突破实验表明 ZU-609 对等摩尔 C_3H_6/C_3H_8 混合物具有显著的筛分效果 (图 2(A))。与 Co-gallate, KAUST-7 和 Y-abtc 相比 ZU-609 对 C_3H_6 具有出色的捕获能力，相应的 C_3H_6 产率约为 32.2 L kg^{-1} (图 2 (B))。令人惊讶的是，即使气体流速为 9 NmL min^{-1} ， C_3H_6 的分离纯度也达到了 99.97%，ZU-609 中 C_3H_6 的动态容量保持在 94.1% 的平衡容量 (图 2(C)和图 2(D))。

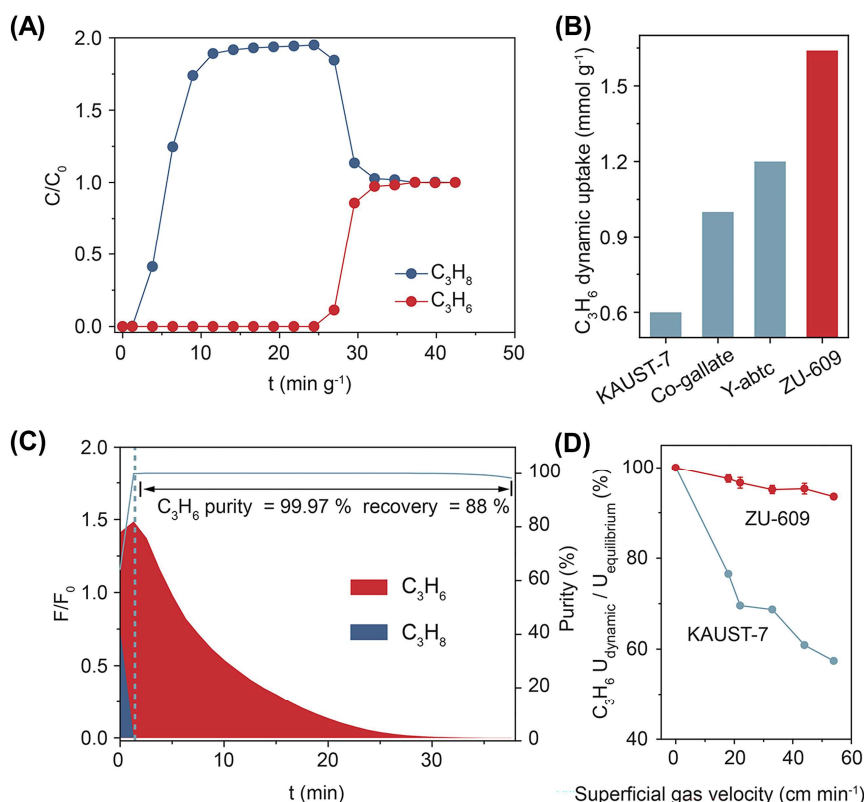


图 2. (A) ZU-609 对等摩尔 C_3H_6/C_3H_8 混合物的突破曲线。(B) ZU-609 对 C_3H_6 的动态吸收与其他已报道材料的比较。(C) ZU-609 洗脱 C_3H_6 的纯度以及解吸 C_3H_6 和 C_3H_8 的流速曲线。(D) 等摩尔 C_3H_6/C_3H_8 混合物在不同表面气速下，ZU-609 和 KAUST-7 对 C_3H_6 动态吸收与平衡吸收的比率。经 Cui 等 [8] 授权转载。Copyright 2024 AAAS.

Figure 2. (A) Breakthrough curves of ZU-609 for mixture of equimolar C_3H_6/C_3H_8 . (B) Comparison between dynamic uptake of C_3H_6 by ZU-609 and those of other reported materials. (C) Purity of eluted C_3H_6 and flow rate curve of desorbed C_3H_6 and C_3H_8 by ZU-609. (D) Ratios of C_3H_6 dynamic absorption to equilibrium absorption of ZU-609 and KAUST-7 at varying superficial gas velocities for equimolar C_3H_6/C_3H_8 mixture. Reproduced with permission from Cui et al. [8]. Copyright 2024 AAAS.

综上所述，Cui 等 [8] 开发了一种新型分子筛 ZU-609，具有优异的丙烯和丙烷分离性能。ZU-609 的孔径截面尺寸被精确控制在 $4.2 \text{ \AA} \times 5.1 \text{ \AA}$ ，介于 C_3H_6 和 C_3H_8 的分子尺寸之间，成功实现了有效的分子筛分。阴离子位点和螺旋金属有机图案的独特组合使 C_3H_6 在 ZU-609 中的扩散系数比其他分子筛高出一到

两个数量级。ZU-609 对 C_3H_6/C_3H_8 混合物具有优异的动态吸附性能，吸附丙烯的产率达 32.2 L kg^{-1} ，对丙烯的分离纯度达 99.97%，明显优于其他分子筛。这些优异的结果凸显了快速吸附分子筛在工业规模分离方面的巨大潜力。

此外，提高工业运行环境下的稳定性和可回收性仍然是一个需要优先考虑的重要事项。将具有快速吸附动力学的分子筛与膜分离、吸附方法和其他技术相结合，可以实现更具成本效益和更高效的气体分离。这项工作开创了快速吸附动力学分子筛的先河，为下一代材料的设计奠定了基础，并为提高能源效率和实现可持续技术提供了重要见解。

基金项目：本项目得到了国家自然科学基金（22101043）、中央高校基本科研业务费专项资金（N2205013、N232410019）、重质油全国重点实验室开放基金（SKLHOP202203006）和东北大学的资助。

利益冲突：作者声明，没有任何可能会影响本文所报告工作的相互竞争的经济利益或个人关系。

参考文献

1. Sholl DS, Lively RP. Seven chemical separations to change the world. *Nature*. 2016; 532(7600): 435-437. doi: 10.1038/532435a
2. Chen S, Chang X, Sun G, et al. Propane dehydrogenation: catalyst development, new chemistry, and emerging technologies. *Chemical Society Reviews*. 2021; 50(5): 3315-3354. doi: 10.1039/d0cs00814a
3. Wu Y, Weckhuysen BM. Separation and Purification of Hydrocarbons with Porous Materials. *Angewandte Chemie International Edition*. 2021; 60(35): 18930-18949. doi: 10.1002/anie.202104318
4. Liang B, Zhang X, Xie Y, et al. An Ultramicroporous Metal–Organic Framework for High Sieving Separation of Propylene from Propane. *Journal of the American Chemical Society*. 2020; 142(41): 17795-17801. doi: 10.1021/jacs.0c09466
5. Wang L, Xue W, Zhu H, et al. Stepwise Engineering the Pore Aperture of a Cage-like MOF for the Efficient Separation of Isomeric C4 Paraffins under Humid Conditions. *Angewandte Chemie International Edition*. 2023; 62(11). doi: 10.1002/anie.202218596
6. Zheng J, Chen X, Ma J. Advances in solid adsorbent materials for direct air capture of CO₂. *Clean Energy Science and Technology*. 2023; 1(2). doi: 10.18686/cest.v1i2.95
7. Li L, Guo L, Olson DH, et al. Discrimination of xylene isomers in a stacked coordination polymer. *Science*. 2022; 377(6603): 335-339. doi: 10.1126/science.abj7659
8. Cui J, Zhang Z, Yang L, et al. A molecular sieve with ultrafast adsorption kinetics for propylene separation. *Science*. 2024; 383(6679): 179-183. doi: 10.1126/science.abn8418
9. Yan M, Wang Y, Chen J, et al. Potential of nonporous adaptive crystals for hydrocarbon separation. *Chemical Society Reviews*. 2023; 52(17): 6075-6119. doi: 10.1039/d2cs00856d
10. Yan M, Wang Y, Zhou J. Separation of toluene and alcohol azeotropes by nonporous adaptive crystals of pillar[n]arenes with analytical purity of 100%. *Cell Reports Physical Science*. 2023; 4(10): 101637. doi: 10.1016/j.xcrp.2023.101637
11. Slater AG, Cooper AI. Function-led design of new porous materials. *Science*. 2015; 348(6238). doi: 10.1126/science.aaa8075