科学通报 2025 年 第 70 卷 第 28-29 期: 4794 ~ 4796
悦读科学
《中国科学》杂志社
SCIENCE CHINA PRESS

# 调控杂化唑基超微孔框架孔构型高效筛分丙烯/丙烷

彭云雷*, 贾亚楠

中国石油大学(北京)重质油全国重点实验室, 北京 102249
* 联系人, E-mail: ylpeng@cup.edu.cn

# Regulating the pore configuration of hybrid azolate ultra-microporous frameworks for efficient sieving propylene from propane

Yun-Lei Peng* & Ya-Nan Jia

*State Key Laboratory of Heavy Oil Processing, China University of Petroleum–Beijing, Beijing 102249, China*
* Corresponding author, E-mail: ylpeng@cup.edu.cn

doi: 10.1360/CSB-2025-0683

丙烯($C_3H_6$)是重要的基础化工原料, 主要用于生产聚丙烯(占消费68%)、丙烯腈、环氧丙烷等, 其全球需求量持续攀升, 截至2023年达到1.6亿吨, 是仅次于乙烯的第二大化工基础原料. 目前工业上主要通过石脑油裂解和丙烷脱氢工艺生产$C_3H_6$, 这不可避免地会含有丙烷($C_3H_8$)杂质. 为生产高纯度的聚合级$C_3H_6$(>99.5%), 消除$C_3H_8$至关重要[1]. 由于$C_3H_6$和$C_3H_8$具有相近的物理性质(如沸点仅相差4.7℃), 传统低温蒸馏工艺需在200 K、28 atm下采用高回流比(20)和百级塔板分离, 能耗高达12.9 GJ/t, 成本高昂[2,3]. 针对传统分离技术能耗高、设备复杂及效率受限等固有缺陷, 基于多孔材料的物理吸附分离技术凭借其低能耗、高效率与操作便捷等显著优势, 在替代传统高能耗低温蒸馏工艺领域展现出广阔应用前景. 近年来, 研究者开发了包括沸石、活性炭、金属-有机骨架(MOFs)、氢键有机骨架(HOFs)、共价有机骨架(COFs)等多种吸附剂用于$C_3H_6$/$C_3H_8$分离. 其中, 基于分子筛分效应的多孔吸附剂因其具有无限大的选择性和可忽略不计的共吸附而备受关注. 例如MOFs(NbOFFIVE-1-Ni(也称为KAUST-7)[4], UTSA-400[5], Y-abtc[6], JNU-3[7], NTU-85[8], NTU-68[9]和ZU-609[10])、碳材料(SCMS-0.2-800[11], SCMS-0.2-900[11]和PDA-C800[12])和沸石(ITQ-55-O3-400[13])对$C_3H_6$/$C_3H_8$混合物均表现出优异的筛分性能. 然而, 这些材料在实际应用中面临三重挑战. (1) 性能难以协同: 现有材料难以同时满足高吸附容量、快速扩散和强主-客体相互作用的要求; (2) 合成工艺瓶颈: 通常MOFs合成需使用环境不友好的有机溶剂且存在阴离子污染问题等; (3) 生产成本高昂: 高性能MOFs的配体通常需要定制, 合成复杂且昂贵. 因此, 构建新一代分子筛分吸附剂以促进吸附分离技术的工业应用进程是一项紧迫而艰巨的挑战.

调研发现, 目前分子筛分机制主要存在三种模式: (1) 传统的狭窄筛分通道模式通过构建尺寸排阻的刚性孔道, 虽然能有效阻挡$C_3H_8$(4.3 Å)的进入, 但过窄的孔径同时限制了$C_3H_6$(4.0 Å)的扩散速率, 导致吸附动力学缓慢. 以Co-gallate[3]为例, 孔窗尺寸略大于$C_3H_6$分子且小于$C_3H_8$分子, 虽实现完全筛分, 但$C_3H_6$吸附量仅1.79 mmol/g(298 K, 1 bar). (2) “珍珠项链”模式通过构建周期性扩大的孔笼结构, 显著提升了$C_3H_6$的吸附容量, 但连接孔笼的狭窄窗口仍造成明显的扩散限制. 如UTSA-400[5]对$C_3H_6$的吸附作用力是分子筛分型MOFs中最高的, 甚至高于或可与沸石和一些具有开放金属位的MOFs相比较. 然而, 这种结构导致脱附能耗增加. (3) “局部路径受限扩散”模式, 其特色在于孔道中设计有选择性收缩位点, 这种局部收缩结构有助于排除大分子($C_3H_8$), 并允许吸附的小分子快速扩散($C_3H_6$). 如ZU-609[10]对$C_3H_6$具有目前最快的吸附动力学, 但是其牺牲了$C_3H_6$与吸附剂之间的相互键合作用, 进而降低了$C_3H_6$的解吸回收效率. 针对这些局限, 我们创新性地提出“局部收缩喉协同悬挂分子袋”分子筛分新机制, 通过精确控制亚埃级孔径(<0.4 Å)的收缩喉道将高孔隙率的主通道和分子袋相连接, 既实现了选择性分子筛分, 又保持了优异的吸附动力学, 高的吸附容量和主-客

**引用格式:** 彭云雷, 贾亚楠. 调控杂化唑基超微孔框架孔构型高效筛分丙烯/丙烷. 科学通报, 2025, 70: 4794–4796
Peng Y-L, Jia Y-N. Regulating the pore configuration of hybrid azolate ultra-microporous frameworks for efficient sieving propylene from propane (in Chinese). Chin Sci Bull, 2025, 70: 4794–4796, doi: 10.1360/CSB-2025-0683

© 2025《中国科学》杂志社

体相互作用. 这一设计理念为突破现有技术瓶颈提供了新思路, 该研究成果发表于*Nature Chemistry*[14].

应用晶体工程和网状化学方法, 本研究通过七水合硫酸锌分别与3-氨基-1*H*-1,2,4-三氮唑/3-甲基-1*H*-1,2,4-三氮唑)直接水热反应, 成功合成了两种新型杂化唑基超微孔框架材料(HAF-1和HAF-2)(图2(a), (b), (e), (f)). 结构分析表明, HAF-1

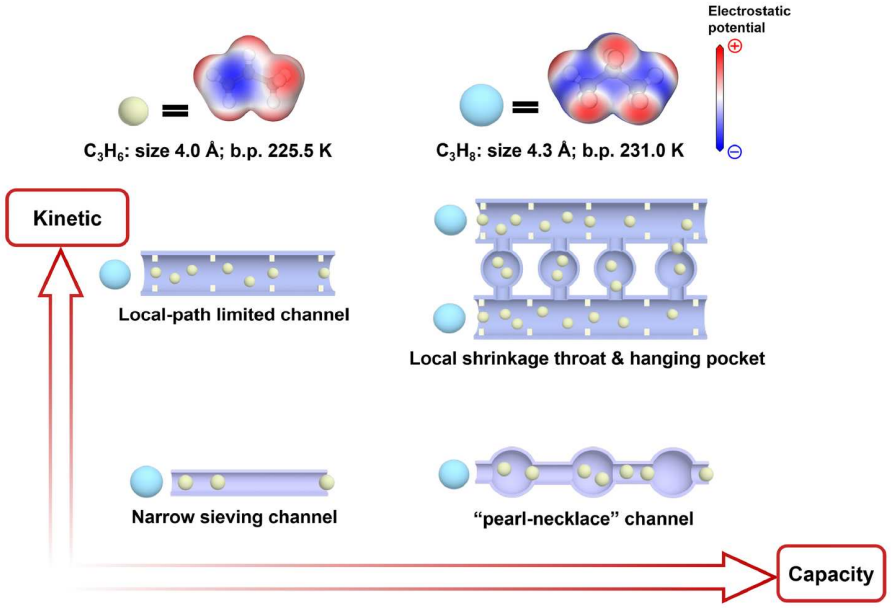



**图 1** (网络版彩色)气体分子示意图及筛分模型

**Figure 1** (Color online) Schematic diagram of the gas molecules and sieving model

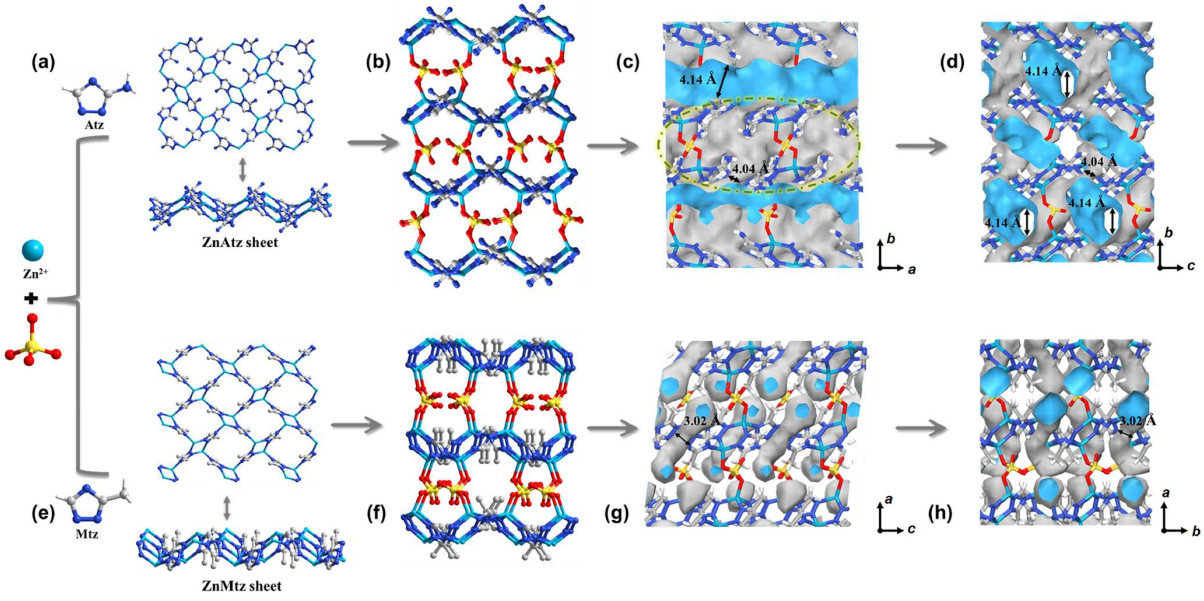



**图 2** (网络版彩色)HAF-1和HAF-2的孔道类型和晶体结构. 具有氨基(a)或甲基(e)官能团的二维三氮唑-锌层; HAF-1(b)和HAF-2(f)的三维(3D)柱状层框架; HAF-1(c, d)和HAF-2(g, h)的Connolly表面. 孔的内外表面分别以灰色和浅蓝色绘制. 碳: 灰色; 氮: 蓝色; 氧: 红色; 硫: 黄色; 锌: 青蓝色; 氢: 白色

**Figure 2** (Color online) The channel types and crystal structures of HAF-1 and HAF-2. The two-dimensional (2D) zinc triazolate layer with either amino (a) or methyl (e) functional groups; the three-dimensional (3D) pillared-layer frameworks of HAF-1 (b) and HAF-2 (f). The Connolly surface of HAF-1 (c, d) and HAF-2 (g, h). The inner and outer surfaces of the pores are drawn in grey and light blue, respectively. Carbon, grey; nitrogen, blue; oxygen, red; sulfur, yellow; zinc, cyan blue; hydrogen, white

具有三维交叉通道结构，一层具有宽敞的通道，约束喉约为4.14 Å，两层之间通过具有4.04 Å窄喉道的独立笼状分子袋相互连接(图2(c))，这些窄喉道略大于$C_3H_6$的动力学直径(4.0 Å)，小于$C_3H_8$的动力学直径(4.3 Å)，表明对$C_3H_6$和$C_3H_8$具有潜在的尺寸筛分作用. 重要的是，这种独特构型不仅保证了高吸附容量，还优化了扩散动力学，为其气体分离应用奠定了基础. 而HAF-2几乎是一个密堆积结构，通道的最宽孔径为3.02 Å，可以阻止$C_3H_6$和$C_3H_8$的吸附. 我们进一步实验评估了HAF-1对于$C_3H_6/C_3H_8$混合物的动态分离性能. 柱穿透实验显示，$C_3H_8$直接从填充满HAF-1的吸附柱中洗脱出来，而$C_3H_6$保留很长时间才从吸附柱中洗脱，这表明HAF-1能完全排除$C_3H_8$，并专一性地吸附$C_3H_6$. 当吸附饱和后通过解吸回收可获得高纯度(≥99.7%)$C_3H_6$，产量达33.9 L/kg. 更重要的是，连续5次循环和添加湿度其分离性能几乎无衰减，这些动态实验充分证明HAF-1具有优异的循环稳定性和易于再生的能力，显示了其工业应用潜力.

本研究开发的具有“局部收缩喉协同悬挂分子袋”结构的杂化唑基超微孔框架材料(HAF-1)不仅实现了吸附容量-扩散动力学-主客体相互作用之间同步优化，还显著提升了分离效率，在$C_3H_6/C_3H_8$分离领域取得了突破性进展. 其独特的结构设计实现了对$C_3H_6/C_3H_8$混合物的高效筛分(选择性高达$1.67\times10^7$)和$C_3H_6$的快速、高容量捕获. 这一成果解决了传统分子筛分吸附剂在吸附容量、扩散动力学和主-客体相互作用之间难以调和的矛盾关系. 更重要的是，此工作中使用的杂化配位纯水相合成方法，不仅彻底规避传统MOFs制备中有机溶剂，如*N*,*N*-二甲基甲酰胺(DMF)的污染和浪费，而且降低了无机阴离子污染，使晶态多孔MOFs吸附剂的合成实现真正简单、绿色. 最后，该工作指出MOFs吸附剂的发展不仅要考虑性能的提高，还要考虑材料合成的简单性、环境友好性和成本效益，为今后新型MOFs吸附剂的研究指明了努力方向. 本研究不仅为$C_3H_6/C_3H_8$分离提供了高性能材料，更重要的是，为设计开发新一代工业吸附剂提供了新思路. 随着全球对节能减排需求的日益增长，这类高效、经济的分离材料必将在石油化工、天然气净化等领域发挥重要作用.

## 推荐阅读文献


1 Grant J T, Carrero C A, Goeltl F, et al. Selective oxidative dehydrogenation of propane to propene using boron nitride catalysts. Science, 2016, 354: 1570–1573

2 Tian Y J, Deng C, Peng Y L, et al. State of the art, challenges and prospects in metal–organic frameworks for the separation of binary propylene/propane mixtures. Coord Chem Rev, 2024, 506: 215697

3 Liang B, Zhang X, Xie Y, et al. An ultramicroporous metal–organic framework for high sieving separation of propylene from propane. J Am Chem Soc, 2020, 142: 17795–17801

4 Cadiau A, Adil K, Bhatt P M, et al. A metal-organic framework–based splitter for separating propylene from propane. Science, 2016, 353: 137–140

5 Xie Y, Shi Y, Cedeño Morales E M, et al. Optimal binding affinity for sieving separation of propylene from propane in an oxyfluoride anion-based metal–organic framework. J Am Chem Soc, 2023, 145: 2386–2394

6 Wang H, Dong X, Colombo V, et al. Tailor-made microporous metal–organic frameworks for the full separation of propane from propylene through selective size exclusion. Adv Mater, 2018, 30: 1805088

7 Zeng H, Xie M, Wang T, et al. Orthogonal-array dynamic molecular sieving of propylene/propane mixtures. Nature, 2021, 595: 542–548

8 Dong Q, Huang Y, Wan J, et al. Confining water nanotubes in a $Cu_{10}O_{13}$-based metal–organic framework for propylene/propane separation with record-high selectivity. J Am Chem Soc, 2023, 145: 8043–8051

9 Huang Y, Wan J, Pan T, et al. Delicate softness in a temperature-responsive porous crystal for accelerated sieving of propylene/propane. J Am Chem Soc, 2023, 145: 24425–24432

10 Cui J, Zhang Z, Yang L, et al. A molecular sieve with ultrafast adsorption kinetics for propylene separation. Science, 2024, 383: 179–183

11 Du S, Huang J, Anjum A W, et al. A novel mechanism of controlling ultramicropore size in carbons at sub-angstrom level for molecular sieving of propylene/propane mixtures. J Mater Chem A, 2021, 9: 23873–23881

12 Du S, Huang J, Ryder M R, et al. Probing sub-5 Ångstrom micropores in carbon for precise light olefin/paraffin separation. Nat Commun, 2023, 14: 1197

13 Wang J, Ma C, Liu J, et al. Pure silica with ordered silanols for propylene/propane adsorptive separation unraveled by three-dimensional electron diffraction. J Am Chem Soc, 2023, 145: 6853–6860

14 Tian Y J, Deng C, Zhao L, et al. Pore configuration control in hybrid azolate ultra-microporous frameworks for sieving propylene from propane. Nat Chem, 2025, 17: 141–147