

所有名字全部去掉

Optimizing Multivariate Metal–Organic Frameworks for Efficient C_2H_2/CO_2 Separation

Cite This: *J. Am. Chem. Soc.* 2020, 142, 8728–8737

Read Online

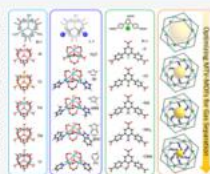
ACCESS |

Metrics & More

Article Recommendations

Supporting Information

ABSTRACT: Adsorptive separation of acetylene (C_2H_2) from carbon dioxide (CO_2) promises a practical way to produce high-purity C_2H_2 required for industrial applications. However, challenges exist in the pore environment engineering of porous materials to recognize two molecules due to their similar molecular sizes and physical properties. Herein, we report a strategy to optimize pore environments of multivariate metal–organic frameworks (MOFs) for efficient C_2H_2/CO_2 separation by tuning metal components, functionalized linkers, and terminal ligands. The optimized material UPC-200(Al)-F-BIM, constructed from Al^{III} clusters, fluorine-functionalized organic linkers, and benzimidazole terminal ligands, demonstrated the highest separation efficiency (C_2H_2/CO_2 uptake ratio of 2.6) and highest C_2H_2 productivity among UPC-200 systems. Experimental and computational studies revealed the contribution of small pore size and polar functional groups on the C_2H_2/CO_2 selectivity and indicated the practical C_2H_2/CO_2 separation of UPC-200(Al)-F-BIM.



INTRODUCTION

The global acetylene (C_2H_2) gas market was valued at 5.6 billion US\$ in 2018 and is likely to reach 6.9 billion US\$ by the end of 2023.¹ As the simplest alkyne, C_2H_2 has been widely used as a fuel in welding and a chemical building block in various industrial processes to form plastics, acrylic acid derivatives, etc.^{2,3} High-purity C_2H_2 is generally required in those applications; nevertheless, impurities such as carbon dioxide (CO_2), hydrogen, and methane often exist in C_2H_2 production (partial combustion of CH_4 or cracking of hydrocarbons).^{4,5} C_2H_2 and CO_2 have similar geometrical dimensions and boiling points, which makes C_2H_2/CO_2 separation a challenging task.⁶ Present technology for purification of C_2H_2 usually involves energy intense distillation and organic-solvent extraction processes. Adsorbent-based gas separation represents an energy-efficient and environmentally friendly separation technology. Various adsorbents including porous metal oxide, zeolites, and metal–organic frameworks (MOFs) have been explored for C_2H_2/CO_2 separation.⁷ Among them, MOFs are promising candidates due to their tunable pore apertures to enforce size sieving effects and functionalized pore environments to selectively accommodate specific gas molecules.^{8–13} Indeed, MOFs have been intensively explored for selective adsorption of C_2H_2/CO_2 , $C_2H_2/C_2H_4/C_2H_6$, and C_2H_2/C_2H_4 .^{14–22} To boost the gas separation performance of MOFs, two strategies have been commonly adopted: (i) tuning the pore shapes/sites and (ii) introducing functional organic linkers to provide strong

binding sites.^{23–27} These strategies have led to the discovery of many MOF-based adsorbents that selectively interact with C_2H_2 in the presence of CO_2 . However, the practical applications of these MOFs usually suffer from either relatively low C_2H_2 uptake or poor C_2H_2/CO_2 selectivity. An ideal porous material for column breakthrough separations should not only possess significant uptake of the preferred gas molecules but also display high selectivity.^{28–30} Therefore, it is desirable to develop new strategies to design MOFs with both high C_2H_2 uptake capacity and excellent C_2H_2/CO_2 selectivity.

The performance of current MOFs adsorbents in C_2H_2/CO_2 separation is inherently limited by their relatively simple pore structures, which fail to satisfy the requirements of both high uptake and high selectivity.³¹ Indeed, most MOFs explored for C_2H_2/CO_2 consist of one type of inorganic node and one type of organic ligand. The complexity of pore environment of MOFs can be dramatically enriched by the introduction of multiple ligands bearing different functional groups into a single framework, forming multivariate MOFs (MTV-MOFs).^{32–36} The precise placement of different functional groups around one cavity of MTV-MOFs confers enormous

Received: January 21, 2020
Published: March 19, 2020



发明专利证书

发明名称：硫代磷酸酯类有机磷农药残留检测试剂盒及其应用方法

发明人：

专利号：ZL 2016 1 0165270.7

专利申请日：2016 年 03 月 22 日

专利权人：

授权公告日：2017 年 06 月 30 日

本发明经过本局依照中华人民共和国专利法进行审查，决定授予专利权，颁发本证书并在专利登记簿上予以登记。专利权自授权公告之日起生效。

本专利的专利权期限为二十年，自申请日起算。专利权人应当依照专利法及其实施细则规定缴纳年费。本专利的年费应当在每年 03 月 22 日前缴纳。未按照规定缴纳年费的，专利权自应当缴纳年费期满之日起终止。

专利证书记载专利权登记时的法律状况。专利权的转移、质押、无效、终止、恢复和专利权人的姓名或名称、发明人姓名、专利名称、摘要、权利要求书、说明书、附图、审查意见通知书、异议、无效宣告请求、复审、诉讼等变更事项记载在专利登记簿上。

硕士学位论文评阅书

论文编号 S15040581

论文题目 可溶压裂球用漂珠/镁合金复合材料的制备与性能研究

作者学科专业 材料科学与工程

作者研究方向 材料复合与界面

评阅人姓名 [REDACTED]

评阅人职称 教授

评阅人研究方向 金属基复合材料

评阅人工作单位 [REDACTED]

专家证明专用章

)

论文编号: S15040581 论文题目: 可溶压裂球用弹性/镁合金复合材料的制备与性能研究

论文的不足之处和建议(明确指出论文中存在的问题和不足之处, 并提出修改建议。)

1. 注意论文结构的规范性

2. 有些英文单词拼写错误

评阅人: (签字) [Redacted]

评阅时间: 2018年5月23日

41%

OK's

)

○

—

○

博士研究生学位论文答辩委员会决议书（一）

申请人姓名		学科专业	化学
指导教师姓名	教授	研究方向	无机化学
答辩日期	2019 年 6 月 2 日	答辩地点	文理楼 254
论文题目	吸附/分离功能导向的金属-有机框架的精准设计与合成		

答辩情况记录：

：膜的分离机理有哪些？

答：谢谢老师的问题，多晶膜的分离机理主要有分子筛分、努森扩散和表面扩散，高分子膜和混合基质膜的分离机制主要是溶解-扩散机理。

：MOF 多晶膜选用的是何种基底？

答：谢谢老师的问题，我们选用的基底是多孔 Al_2O_3 基底，孔道尺寸约为 40 nm。

：能否利用 MOF 多晶膜实现 CO_2/O_2 的分离？

答：谢谢老师的问题， CO_2 的分子动力学直径为 3.3 Å， O_2 的分子动力学直径为 3.46 Å，通过控制 MOF 多晶膜的孔道尺寸在 3.3-3.46 Å 可以实现 CO_2/O_2 的分离。

：MOF 作为吸附剂和分离膜在工业应用上主要的制约因素有哪些？

答：谢谢老师的问题，MOF 的稳定性和成本是目前限制 MOF 工业应用两大主要制约因素。

：路易斯酸碱理论的定义？

答：谢谢老师的问题，路易斯酸是任意可以接受电子对的分子或离子；酸是电子对的接受体，必须具有可以接受电子对的空轨道。路易斯碱则是可以给出电子对的分子或离子；碱是电子的给予体，必须具有未共享的孤对电子。酸碱之间以共价键相结合，并不发生电子对转移。

答辩委员会对学位论文及答辩情况的总体评价：

本论文以吸附/分离为功能导向，通过对 MOF 材料的精准设计，合成了一系列性能优异的 MOF 吸附剂和分离膜。主要研究结果如下：

- 1、通过对配体和金属节点进行系统功能修饰，实现了 MOF 框架的多重功能化修饰和孔隙环境调控，为提高 MOF 框架的气体吸附/分离性能提供了一种新思路。
- 2、利用孔环境工程策略构筑 Fe-MOF 多晶膜，通过系统优化 MOF 的孔道环境和尺寸，提高了 MOF 多晶膜的 H_2/N_2 分离性能，进而为合成高性能气体分离膜材料开辟了新的可能性。
- 3、通过后修饰的方法，在 UPC-31 多晶膜上热沉积疏水性聚二甲基硅氧烷（PDMS），形成 UPC-31@PDMS 多晶复合膜，显著提高了 MOF 多晶膜的水热稳定性，使其在工业

博士研究生学位论文答辩委员会决议书（二）

续前页：

H₂/CO₂ 分离中具有潜在的应用。

论文选题有意义，文献综述全面，工作量饱满，逻辑严密，层次清晰，数据翔实，结果可靠，创新性强，体现出作者在本学科及相关领域具有坚实的理论基础和系统的专业知识、综合分析问题的能力，具备独立从事科研的能力。

答辩过程中陈述清楚，重点突出，回答问题正确。

经答辩委员会讨论和投票表决，一致认为论文达到了博士学位毕业论文的水平，同意
 同学通过论文答辩，并建议授予理学博士学位。

答辩委员会表决结果：

出席人数共 5 人

其中： 同意为优秀者 5 票 同意为一般者 0 票
 同意为良好者 0 票 不通过者 0 票
 建议授予学位者 5 票 不同意授予学位者 0 票

结论：建议授予理学博士学位

是否推荐为校级优秀学位论文：推荐 ☒ 不推荐 ☐

年 月 日

论文答辩委员会成员签名

组 成	姓 名	职 称 (博导标注★)	工 作 单 位	本 人 签 名
主席		教授★		
委员		研究员★		
		研究员★		
		教授★		
		教授★		
秘书		讲师		

注：本决议书需原件一式两份，学校档案、学生档案各存一份。