

## 面向乙炔/乙烯吸附分离的金属有机框架材料研究进展

金媛缘<sup>1,2</sup>, 柯天<sup>2</sup>, 张伟<sup>3</sup>, 陈川<sup>3</sup>, 张治国<sup>2</sup>, 鲍宗必<sup>2</sup>, 任其龙<sup>2</sup>, 杨启炜<sup>1,2</sup>

(1. 浙江大学 化学工程与生物工程学院, 全省先进有机材料与应用技术重点实验室, 浙江 杭州 310029;

2. 浙江大学 化学工程与生物工程学院, 生物质化工教育部重点实验室, 浙江 杭州 310029;

3. 中国电力科学研究院有限公司, 北京 100192)

**摘要:** 在聚合级乙烯生产中, 深度脱除微量乙炔是保障下游工艺安全与催化剂稳定性的关键环节。相较于能耗高且脱除性能有限的传统技术, 吸附分离法因具有绿色节能潜力而备受关注, 其核心在于开发可精准辨识乙炔的高分离性能吸附剂。由于乙炔与乙烯在分子尺寸等物理性质上高度接近, 开发精准辨识乙炔分子的吸附剂极具挑战。金属有机框架(MOFs)材料凭借可调的孔道结构与表面化学性质, 在此领域展现出巨大应用潜力。系统综述了用于乙炔/乙烯吸附分离的MOFs材料研究进展, 重点归纳了氢键识别与柔性响应等核心设计思路及配体功能化、孔径/形状调控与孔空间分割等构筑策略对分离性能的提升作用, 并总结了绿色放大合成与颗粒成型的关键技术进展。未来研究需由“本征选择性”迈向“工程可用性”, 聚焦复杂工况稳定性、传质动力学、成型强化、工艺集成与经济性评估, 加速高性能MOFs材料的工业化应用进程。

**关键词:** 乙炔; 乙烯; 吸附分离; 金属有机框架

中图分类号: TQ028

文献标志码: A

文章编号: 2097-2547(XXXX)XX-001-17

### Research progress on metal-organic frameworks for adsorption separation of acetylene/ethylene

JIN Yuanyuan<sup>1,2</sup>, KE Tian<sup>2</sup>, ZHANG Wei<sup>3</sup>, CHEN Chuan<sup>3</sup>, ZHANG Zhiguo<sup>2</sup>, BAO Zongbi<sup>2</sup>, REN Qilong<sup>2</sup>, YANG Qiwei<sup>1,2</sup>

(1. College of Chemical and Biological Engineering, Zhejiang Key Laboratory of Advanced Organic Materials and Technologies, Zhejiang University, Hangzhou 310029, Zhejiang, China; 2. College of Chemical and Biological Engineering, Key Laboratory of Biomass Engineering, Ministry of Education Zhejiang University, Hangzhou 310029, Zhejiang, China; 3. China Electric Power Research Institute, Beijing 100192, China)

**Abstract:** In polymer-grade ethylene production, the deep removal of trace acetylene is an essential step in ensuring downstream process safety and catalyst stability. Compared to traditional technologies with high energy consumption and limited removal performance, adsorption separation method has attracted much attention due to its green and energy-saving potential. Its core lies in the development of high-performance adsorbents that can accurately identify acetylene. Due to the close physical properties such as molecular sizes between acetylene and ethylene, developing adsorbents that accurately identify acetylene molecules is extremely challenging. Metal-organic frameworks (MOFs) materials have shown great application potential in this field due to their controllable pore structures and surface chemical properties. Research progress on MOFs materials for adsorption separation of acetylene/ethylene was systematically reviewed. The core design ideas of hydrogen bond recognition and flexible response, as well as the construction strategies of ligand functionalization, pore size/shape control and pore space segmentation, were summarized to enhance separation performance. The key technological progress on green amplification synthesis and particle shaping was also summarized. Looking forward, the research needs to move from “intrinsic selectivity” to “engineering applicability”, focusing on the stability of complex working conditions, mass transfer kinetics, forming enhancement, process integration and economic evaluation, accelerating the industrial application process of high-performance MOFs materials.

**Keywords:** acetylene; ethylene; adsorption separation; metal-organic frameworks

收稿日期: 2025-12-15; 修回日期: 2025-12-29。

基金项目: 国家电网公司科技项目(5700-202335249A-1-1-ZN)。

第一作者: 金媛缘(2000—), 博士研究生, 研究方向为分子辨识分离工程, E-mail: 12528025@zju.edu.cn。

通信作者: 杨启炜(1982—), 博士, 教授, 研究方向为分子辨识分离工程, E-mail: yangqw@zju.edu.cn。

乙烯( $C_2H_4$ )是全球生产与消费规模最大的基础化学品,其生产技术的先进性与产业规模往往是评估一个国家石化工业技术水平的重要指标。在蒸汽裂解等乙烯制备工艺中,常伴随生成少量乙炔( $C_2H_2$ )杂质。由于乙炔具有较高的不饱和度及化学活性,在后续加工过程中不仅会毒化聚合反应的催化剂,还可能引发设备堵塞,危及运行安全<sup>[1-4]</sup>。因此,在聚合级乙烯的生产过程中,实现乙炔的高效分离与深度脱除尤为关键。乙炔与乙烯的分子结构相似、物理化学性质高度接近,这给乙炔的深度脱除工艺带来了极大的挑战。现有工业上常用的分离方法普遍存在明显局限性:深冷分离法能耗高,设备投资大;催化加氢法在反应中难以完全避免乙烯被过度加氢而生成低附加值乙烷,不仅引入了副产物,增大了后续分离负荷,也降低了整体工艺的经济性<sup>[5-11]</sup>。

基于多孔吸附剂的分离技术由于无相变能耗,有望成为绿色高效的替代技术,具有广阔的应用前景,其核心在于开发能精准识别乙炔的吸附剂<sup>[12-14]</sup>。目前,传统的多孔吸附剂如沸石分子筛、碳分子筛、硅胶和树脂等虽已具备一定的分离性能,但其在调控孔径和孔道化学环境方面存在较大的局限性,难以满足吸附量和选择性的要求<sup>[15-19]</sup>。因此,亟需进一步开发具有高吸附量和高选择性的新型吸附剂。

金属有机框架(Metal-Organic Frameworks, MOFs)作为一类新兴的晶态多孔材料,由无机次级结构单元与有机连接体通过配位键自组装形成,其最突出的特征在于结构和功能的高度可调控性<sup>[20-21]</sup>。通过合理利用金属节点的配位环境与有机配体的拓扑结构、尺寸及官能团特性,目前已在气体吸附分离领域表现出显著潜力,被广泛用于各种气体分离纯化体系,如氙/氩<sup>[22-23]</sup>、丙烷/丙烯/丙炔<sup>[24-25]</sup>和六氟化硫/氮气<sup>[26-27]</sup>等。基于MOFs材料对分子间微小物理化学差异的优异识别性能,其在分离乙炔/乙烯这一对相似分子展现出独特优势。例如, SIFSIX-TEPE-Cu 中高密度的氢键识别位点使其具备优异的选择性吸附乙炔性能,在1 kPa下乙炔吸附量(3.50 mmol/g)高于所有已报道材料,凸显了MOFs材料在痕量乙炔捕集方面的巨大潜力<sup>[28]</sup>;具有结构柔性的GeFSIX-dps-Cu在低压下即可触发对乙炔的“开门”效应而排阻乙烯,展现远超传统吸附剂的分离选择性<sup>[29]</sup>;即使在含11种组分的混合气动态分离过程中,层状二维材料ZUL-300仍能保持对痕量乙炔的高效脱除性能<sup>[30]</sup>。在乙炔/乙烯吸附分离领域,通过

孔道设计与表面化学修饰手段可对MOFs材料进行设计,说明MOFs材料在静态吸附量与动态分离选择性方面具有卓越性能,显示出良好的工业应用潜力。近年来,乙炔/乙烯分离研究整体呈现出由材料探索向机理驱动的精准确设计、由静态等温线评价向动态穿透与真实工况逐步推进的发展态势,加强了对材料长期稳定性以及放大合成与成型加工等工程化问题的关注。CUI等<sup>[31]</sup>从轻烃分离与净化的宏观视角总结了MOFs材料在多类轻烃体系中的分离规律,虽涉及乙炔/乙烯分离的相关研究,但并未围绕微量乙炔深度脱除所需的高效MOFs材料设计策略展开系统讨论。此后,XIE等<sup>[32]</sup>以及JIANG等<sup>[33]</sup>进一步聚焦了MOFs在乙烯相关体系中的吸附分离进展,但对乙炔/乙烯分离的关键分子识别机理仍缺乏更为系统的归纳。此外,上述综述均未对乙炔/乙烯分离领域MOFs材料的绿色放大合成与颗粒成型的研究进展进行专题总结,而且未反映近年来在构筑策略与分离机理方面的最新成果。

基于此,本文紧扣乙炔/乙烯高效分离的工业目标,旨在基于乙炔与乙烯分子的微小结构与性质差异,围绕氢键识别与柔性“门控”等设计主线,系统梳理配体功能化、孔径/形状调控与孔空间分割等策略在提升MOFs材料的低分压捕集性能与选择性方面的作用,分析其内在的设计逻辑与相关机理表征,并从工程可用性出发,总结面向固定床吸附分离工艺开发所必需的绿色放大合成与颗粒成型加工研究的主要研究进展,以期对新型高效吸附剂的设计与开发提供参考。

## 1 面向乙炔/乙烯分离的MOFs材料设计思路

实现乙炔/乙烯高效分离的核心,在于精准识别两者在结构和物理化学性质上的差异。尽管两者分子尺寸相近且均为不饱和烃,但在氢键酸性和分子尺寸上仍存在细微差别,这为MOFs材料的设计提供了基本思路。此外,MOFs材料的结构柔性特征也为乙炔/乙烯的选择性识别提供了可能。在多年发展中,有效的设计思路本质上均为利用差异化的主体与客体相互作用与限域效应,实现MOFs材料对乙炔的特异性捕集。

### 1.1 氢键酸性识别

乙炔与乙烯在氢键酸性上的差异,为MOFs实现选择性识别提供了关键的物理化学基础。氢键酸性反映了分子中氢原子作为质子供体的能力,其

强弱主要由氢原子所带部分正电荷( $\delta^+$ )强度及空间可及性决定。从分子结构来看,乙炔的碳原子采取 $sp$ 杂化,其电负性高于乙烯中 $sp^2$ 杂化的碳原子,导致乙炔的C—H键极性更强,氢原子所带正电荷强度更大,同时乙炔的线性分子结构使其氢原子更为暴露<sup>[34-36]</sup>。因此,乙炔( $pK_a = 25$ )表现出比乙烯( $pK_a = 44$ )更强的氢键酸性,这意味着可通过差异化的C—H $\cdots$ X氢键作用实现MOFs材料与乙炔更强的结合。CUI等<sup>[37]</sup>采用框架中含有弱碱性氟原子为氢键受体的MOFs材料作为吸附剂,发现乙炔因

酸性较强而能与框架中的氟形成短而强的C—H $\cdots$ F氢键,且在适宜的孔道尺寸与双网互穿结构辅助下,可实现单个乙炔与多个氟原子的协同作用,从而显著增强特异性结合。相比之下,乙烯与F的相互作用则较弱(图1(a)、图1(b))。WANG等<sup>[38]</sup>设计了具有高密度氮位点的SNNU-98-M系列材料,其可与乙炔形成C—H $\cdots$ N氢键(键长约2.80~3.37 Å, 1 Å = 0.1 nm),虽然该氢键强度弱于前述含氟吸附剂,但乙炔吸附热也相应降低,因而更有利于吸附剂的脱附再生和循环利用(图1(c))。

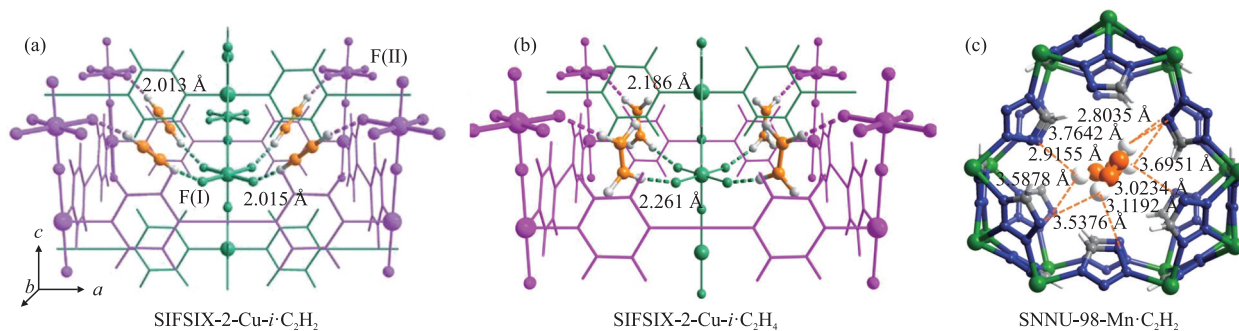


图1 SIFSIX-2-Cu- $i$ <sup>[37]</sup>和SNNU-98-Mn<sup>[38]</sup>的乙炔和乙烯结合位点

Fig. 1 Binding sites of SIFSIX-2-Cu- $i$ <sup>[37]</sup> and SNNU-98-Mn<sup>[38]</sup> of acetylene and ethylene

## 1.2 限域效应

乙炔与乙烯在分子尺寸的差异为基于限域效应的MOFs材料设计思路提供了关键依据。乙炔(约3.3 Å)的动力学直径小于乙烯(约4.2 Å),当孔道的大小介于两者之间时,可优先容纳乙炔并排阻乙烯,从而实现高效分离。此外,即使不能完全排阻乙烯,乙炔也能与紧密包围的孔壁形成更强的相互作用,进一步增强吸附,而乙烯因尺寸较大进入受限,吸附力显著减弱,从而实现分离。PEI等<sup>[39]</sup>根据该设计理念报道了MOFs材料ZJU-74a,其孔道尺寸约为3.8 Å × 3.6 Å,恰好介于乙炔与乙烯的动力学直径之间,提供了合适的限域环境(图2(a)、图2(b))。

在ZJU-74a中,相邻层的开放Ni位点与羧基构成“类三明治”结合位点,在有限空间内强化乙炔的多重协同吸附,同时对乙烯产生空间位阻,展现出限域效应对乙炔/乙烯分离的促进作用。LIU等<sup>[40]</sup>设计了系列拓扑同构的MOFs材料JLU-MOF,发现JLU-MOF-161至JLU-MOF-164的框架窗口尺寸依次缩小,其中的JLU-MOF-164孔径(3.74 Å)恰好介于乙炔与乙烯的动力学直径之间,使乙炔能够进入孔道并与孔壁的氨基、羧基位点形成多重相互作用,而乙烯的进入则受到阻碍,使得乙炔/乙烯的理想溶液吸附理论(IAST)选择性较孔径最大的JLU-MOF-161提升了约3.6倍(图2(c)、图2(d))。

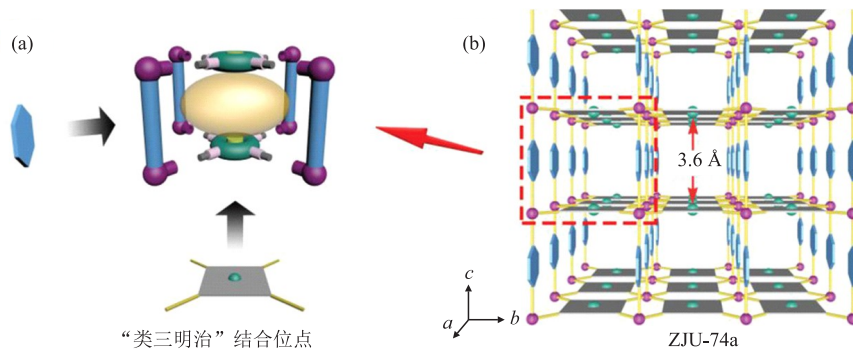


图2 ZJU-74a的乙炔结合位点(a)和框架结构(b)<sup>[39]</sup>以及JLU-MOF的孔径分布(c)和乙炔/乙烯混合气的IAST选择性(d)<sup>[40]</sup>

Fig. 2 Binding site of ethylene (a) and framework (b) of ZJU-74a<sup>[39]</sup> and pore size distributions (c) and IAST selectivities for acetylene/ethylene mixture (d) of JLU-MOF<sup>[40]</sup>

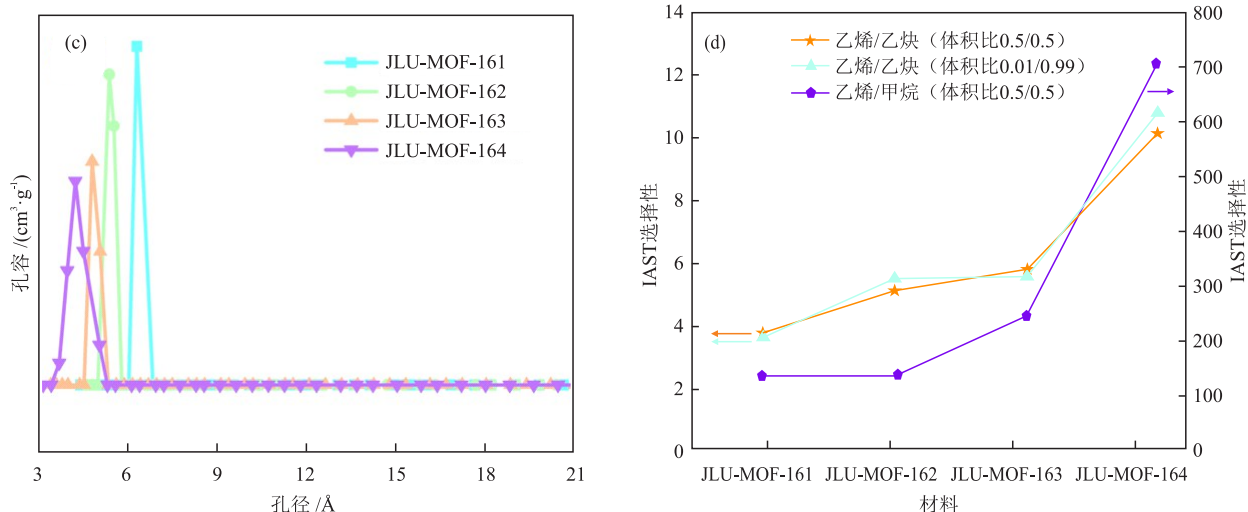


图2 ZJU-74a的乙炔结合位点(a)和框架结构(b)<sup>[39]</sup>以及JLU-MOF的孔径分布(c)和乙炔/乙烯混合气的IAST选择性(d)<sup>[40]</sup>(续)

Fig. 2 Binding site of ethylene (a) and framework (b) of ZJU-74a<sup>[39]</sup> and pore size distributions (c) and IAST selectivities for acetylene/ethylene mixture (d) of JLU-MOF<sup>[40]</sup> (continued)

### 1.3 柔性响应

柔性响应是指某些MOFs材料在外界刺激(如气体吸附、温度和压力变化)下发生可逆结构变化的能力。根据结构变化机制的不同,柔性响应主要可分为呼吸效应、溶胀效应、配体旋转和层间位移等类型<sup>[41-45]</sup>。此分离思路的关键在于通过调控这一响应发生的触发压力(“开门”压力),使MOFs材料对乙炔和乙烯产生差异化响应行为。具体而言,需使乙炔与形变前的MOFs材料作用更强,在较低压力下MOFs材料打开孔道从而使乙炔被优先吸附;乙烯的该作用较弱,在相同条件下无法诱导结构转变而被排阻。HE等<sup>[46]</sup>发现柔性MOFs材料HOF-1结构在客体分子刺激下表现出可逆的灵活转变,具有“分子门”式的柔性响应行为(图3(a)、图3(b))。由于乙

炔与MOFs材料中碱性胺位点的作用更强,导致乙炔在的较低压力(约24 kPa)下即可触发孔道“开门”,从而被大量吸附;而乙烯因作用较弱,在相同条件下无法诱导“开门”,使得该材料对乙炔/乙烯混合气的IAST选择性达到14.6,体现了利用柔性响应差异实现乙炔选择性识别的可行性。WANG等<sup>[47]</sup>通过在Cd-MOF-LF(LF为局部柔性)中引入甲基作为“分子锁”,有效抑制了材料脱除孔道内溶剂后因层间滑移和苯环倾斜导致的整体结构重构,从而将材料的柔性响应从全局柔性(即框架整体发生大范围结构重构)转变为局部柔性,致使乙炔的“开门”压力由10 kPa(原材料Cd-MOF-GF,GF为全局柔性)降至1 kPa,更有利于低浓度乙炔杂质分离和脱除(图3(c))。

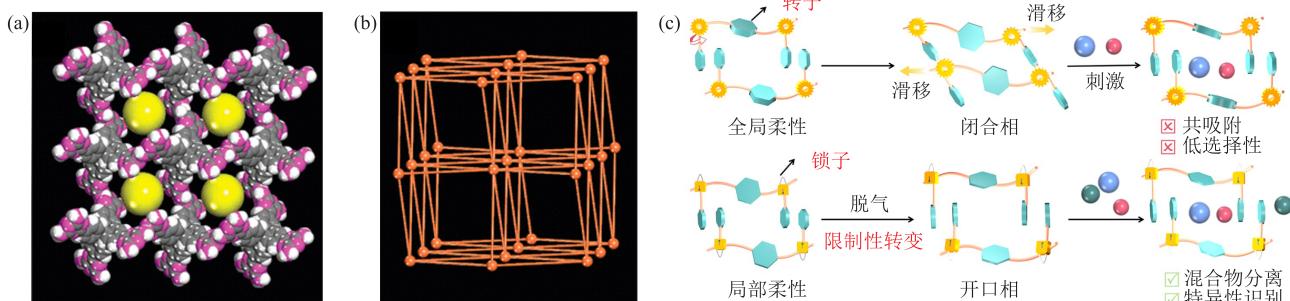


图3 HOF-1沿c轴方向一维通道(a)和三维立方拓扑结构(b)<sup>[46]</sup>以及Cd-MOF-M中全局和局部柔性响应对比(c)<sup>[47]</sup>

Fig. 3 One-dimensional channel along c-axis direction (a) and three-dimensional cubic topology structure (b) of HOF-1<sup>[46]</sup> and comparison between global and local flexible responses in Cd-MOF-M (c)<sup>[47]</sup>

## 2 MOFs材料构筑策略与机理表征

基于利用氢键酸性、限域效应和柔性响应差异

的思路,以及MOFs材料的高度可设计性,研究者已在乙炔/乙烯分离领域发展出多种构筑策略,有效调控了MOFs材料的孔道尺寸、表面化学与动态响应

行为,从而强化其对乙炔的选择性捕集性能。同时,为深入理解吸附分离机制并指导MOFs材料优化,多种表征与模拟方法已被广泛应用于机理研究。

由表1可知,不同MOFs材料在高乙炔吸附量(尤其是低分压)和高选择性之间呈现显著差异与权衡关系。其中,具有超微孔排阻效应的MOFs材料通常可显著降低乙烯吸附量并具有超高选择性,但其乙炔吸附量,尤其是低分压时往往受限(如ELM-11、SIFSIX-14-Cu-*i*)。相反,部分MOFs材料虽在低分压下表现出较高的乙炔吸附量,但同时对于乙烯也具有较强吸附,导致分子筛分效应不足、选择性偏低(如BSF-3-Co、SNNU-280),在混合气分离中更易受到竞争吸附的影响。因此,如何在提升痕量乙炔捕集性能的同时兼顾对乙烯的弱亲和性甚至有效排阻,并在此基础上建立更清晰的结构-性能-机理关联,是构筑高效MOFs材料的关键问题。

## 2.1 构筑策略

针对乙炔/乙烯分离,MOFs材料的构筑策略主要围绕表面修饰与孔道工程,通过对有机配体进行功能化、长度与形状调控,或借助孔空间分割(Pore Space Partition, PSP)、离子替换等方法,实现孔微环境与限域空间的优化。以上策略不仅增强了MOFs材料对乙炔的特异性吸附,也为其分离选择性和吸附量的提升及动态响应行为奠定了结构基础。

### 2.1.1 有机配体功能化

有机配体功能化是指在不显著改变MOFs材料主体框架拓扑的前提下,在配体框架上引入如羟基( $-\text{OH}$ )、氨基( $-\text{NH}_2$ )等官能团的构筑策略。一方面,引入官能团可构建与乙炔作用更强的位点,利用乙炔和乙烯在氢键酸性等性质上的差异提高选择性。另一方面,官能团的尺寸与极性也能调节孔道尺寸、几何形状甚至动态柔性,从而优化对乙炔的限域效应,并可能诱导框架对乙炔产生特异性响应的门控行为。

YANG等<sup>[48]</sup>报道了羟基功能化MOFs材料NOTT-300(图4(a)),该材料具有 $6.5 \text{ \AA} \times 6.5 \text{ \AA}$ 一维孔道,其孔壁上丰富的桥连羟基官能团为乙炔/乙烯分离提供了关键作用。乙炔分子能通过其 $\pi$ 电子云与框架中的羟基氢原子形成中等强度的 $\text{O}-\text{H}\cdots\pi$ 氢键(长度约 $4.12 \text{ \AA}$ ),并同时与孔壁芳香环产生 $\pi-\pi$ 堆积及多重 $\text{C}-\text{H}\cdots\pi$ 氢键弱相互作用,将乙炔捕集至特定位点。相比之下,乙烯的 $\pi$ 电子云密度较低,与羟基的 $\text{O}-\text{H}\cdots\pi$ 氢键作用距离更长(约 $4.62 \text{ \AA}$ ),因而相互作用力弱于乙炔。在 $293 \text{ K}$ 下,NOTT-300的乙炔

吸附量为 $6.34 \text{ mmol/g}$ ,乙烯吸附量为 $4.28 \text{ mmol/g}$ ,对等体积比乙炔/乙烯混合气的IAST选择性为2.30。该结果揭示了配体功能化在提高乙炔识别性能中的作用,但该材料由于孔径较大,乙烯吸附量仍较高,而且未能充分利用乙炔和乙烯氢原子的酸性差异,乙炔/乙烯选择性的提升较为有限,说明在利用该策略进行设计时需考虑孔道尺寸与官能团化学性质的协同优化。

为优化孔道尺寸与官能团性质的协同效应,HU等<sup>[49]</sup>报道了氨基功能化MOFs材料UTSA-100a,其在低浓度乙炔脱除方面取得了重要突破(图4(b))。相比于NOTT-300,该材料具有更小的孔径(约 $4.3 \text{ \AA}$ ),孔道内修饰的氨基具有弱碱性,使其与具有弱酸性的乙炔之间可产生特异的氢键相互作用,而乙烯酸性相对较弱,几乎不产生此类作用。这种基于氢键酸性差异的识别机制,结合适宜的孔道尺寸产生的限域效应,共同强化了乙炔选择性捕集。在 $296 \text{ K}$ 和 $101 \text{ kPa}$ 下,UTSA-100a的乙炔和乙烯吸附量分别为 $4.30 \text{ mmol/g}$ 和 $1.67 \text{ mmol/g}$ ,乙炔/乙烯(体积比1/99)混合气的IAST选择性达到10.8。与此同时,该研究首次通过实验穿透曲线证实了UTSA-100a可从工业相关的乙炔/乙烯(体积比1/99)混合气中高效脱除低浓度乙炔,推动了MOFs材料的研究从等体积比混合气分离朝实际工业中微量杂质脱除的方向发展。

与极性官能团(如羟基、氨基)主要依赖氢键作用不同,非极性官能团的引入可通过空间效应与弱相互作用协同提升MOFs材料分离性能。甲基作为典型的非极性官能团,具有较大的体积,有望有效调节孔道尺寸,并通过 $\text{C}-\text{H}$ 键与炔烃的弱相互作用协同增强对乙炔识别。ZHENG等<sup>[50]</sup>和GUO等<sup>[51]</sup>基于2,3-吡嗪二羧酸和吡嗪类配体(包括吡嗪、氨基吡嗪和甲基吡嗪)合成了系列材料CPL-1、CPL-1- $\text{NH}_2$ 和CPL-1- $\text{CH}_3$ (ZU-901),考察了配体功能化对乙炔/乙烯分离性能的影响(图4(c))。尽管ZU-901中引入的甲基官能团并不能形成强氢键,但其通过空间位阻效应可显著收缩孔道尺寸,使得孔径最小处从 $3.98 \text{ \AA}$ (CPL-1)减小至 $2.62 \text{ \AA}$ ,同时其 $\text{C}-\text{H}$ 键可与乙炔的 $\text{C}\equiv\text{C}$ 键形成 $\text{C}-\text{H}\cdots\pi$ 及 $\text{C}-\text{H}\cdots\text{C}\equiv\text{C}$ ,作用距离短至 $2.74\sim 3.16 \text{ \AA}$ ,使ZU-901在 $1 \text{ kPa}$ 下乙炔吸附量达到 $0.57 \text{ mmol/g}$ ,对乙炔/乙烯(体积比1/99)混合气的IAST选择性达到83,超越了先前引入氨基或羟基官能团的材料。动态穿透实验结果表明,ZU-901的乙炔穿透时间长达 $220 \text{ min/g}$ ,远超未功能

化的CPL-1(约30 min/g)和氨基修饰的CPL-1-NH<sub>2</sub>(约38 min/g)。进一步的理论研究表明,甲基的引入优化了孔道几何形状,使其与乙炔分子形状高度匹配,显著增强了主体与客体相互作用,使得乙炔结合能(50.6 kJ/mol)明显高于乙烯(43.3 kJ/mol)。此外,甲基修饰还赋予MOFs材料良好的疏水性与结构稳定性,有利于实际应用。

官能团的引入还可改变框架的刚性-柔性平衡,是实现基于柔性响应分离的有效手段。以LI等<sup>[52]</sup>合成的CAU-10系列材料为例,母体CAU-10-H(孔径4.6 Å)为刚性框架,其乙炔吸附遵循I型等温线,乙炔和乙烯吸附量比值仅为1.26,分离主要依赖弱

相互作用。通过在配体上引入氨基、胍基(—N<sub>2</sub>H<sub>3</sub>)和叠氮基(—N<sub>3</sub>),不仅将孔径调节至3.6 Å,更显著改变了材料的柔性行为。其中,CAU-10—N<sub>3</sub>中的叠氮基团可作为“客体敏感门”,在乙炔诱导下发生旋转,驱动框架产生温度依赖的阶梯式吸附(“开门”压力在298 K时为62.5 kPa)。作用机制包括乙炔的H与叠氮基的末端N之间形成C—H…N氢键(距离约3.35 Å),以及炔烃π键与叠氮基之间的相互作用。这种特定相互作用使得乙炔在较低压力下即可“推开”叠氮门,而乙烯则无法在同等条件下诱导这一柔性转变,从而使该材料保持高乙炔吸附量(106 cm<sup>3</sup>/cm<sup>3</sup>)与分离选择性。

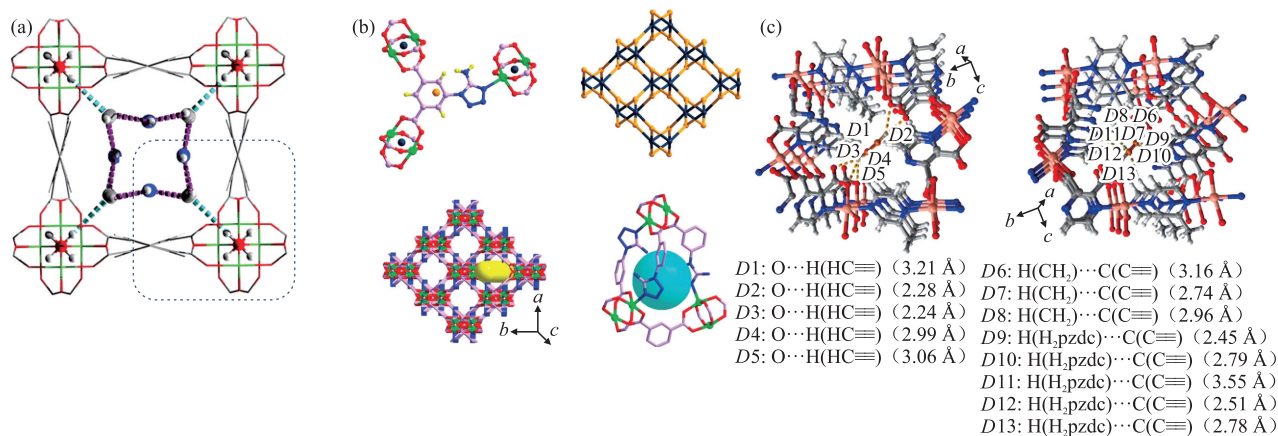


图4 基于官能团调控的3种MOFs材料结构:NOTT-300(a)<sup>[48]</sup>、UTSA-100a(b)<sup>[49]</sup>和ZU-901(c)<sup>[50]</sup>

Fig. 4 Three MOFs structures based on functional group regulation: NOTT-300 (a)<sup>[48]</sup>, UTSA-100a (b)<sup>[49]</sup> and ZU-901 (c)<sup>[50]</sup>

为应对复杂实际体系(如二氧化碳/乙炔/乙烯三元体系)的分离,进一步开发了将多种官能团引入MOFs材料结构框架的调控策略。WANG等<sup>[53]</sup>报道了一种兼具氨基与甲基双功能化的柔性MOFs材料Zn-ox-matz,通过将3-氨基-1,2,4-三唑与3-甲基-1,2,4-三唑同时整合至框架中,构建了具有双功能识别位点的孔道环境。其中,氨基通过强氢键优先捕集二氧化碳,而甲基则精准调控乙炔的“开门”效应并强化其识别(结合能50.6 kJ/mol),同时借助巨大的扩散能垒差(乙炔:0.299 eV;乙烯:2.178 eV)排阻乙烯,从而实现从二氧化碳/乙炔/乙烯三元混合物中一步直接产出纯度为99.95%(体积分数)的乙烯,乙烯产率在303 kPa下达到6.46 mmol/g。该研究通过双官能团的精准组合,为发展面向复杂实际体系的高效乙炔/乙烯分离MOFs材料提供了思路。

### 2.1.2 有机配体长度调控

有机配体长度调控作为另一种改善MOFs材料吸附性能的策略,通过调节孔道尺寸与化学环境直

接影响框架对乙炔和乙烯的识别。通过调节配体长度,可在埃米尺度上实现孔径调控,从而提高框架与乙炔之间的特异性相互作用,同时削弱对乙烯的吸附或实现空间排阻,最终提升乙炔/乙烯分离选择性。常见的调控策略包括使用更短或更长的配体并辅以拓扑结构调整(如互穿)以实现理想分离效果。

缩短配体长度往往能减小孔道尺寸,当孔径接近或小于乙烯的动力学直径时,可实现对乙烯的排阻。CUI等<sup>[37]</sup>采用较长配体4,4'-二吡啶乙炔(长度约为9.6 Å)构筑了SIFSIX-2-Cu-*i*,其孔径约为4.4 Å。该材料的乙炔和乙烯吸附量均较高,分离选择性有限。为进一步提升筛分效果,LI等<sup>[54]</sup>选用更短的配体4,4'-氮杂吡啶(长度约为9.0 Å)构筑了同构材料SIFSIX-14-Cu-*i*(UTSA-200a)(图5(a)、图5(b))。该框架中吡啶环发生约28°旋转,与SiF<sub>6</sub><sup>2-</sup>形成更强C—H…F氢键,将孔径收缩至约3.4 Å,该尺寸小于乙烯的动力学直径,实现了对乙烯的排阻。相对的,乙炔能够进入孔道并与两个SiF<sub>6</sub><sup>2-</sup>形成更强

的协同 C—H $\cdots$ F 氢键(键长缩短至 1.92 Å, 短于 SIFSIX-2-Cu-*i* (2.02 Å))。因此, 该材料在 1 kPa 下实现创纪录的乙炔吸附量(58 cm<sup>3</sup>/cm<sup>3</sup>), 乙炔/乙烯(体积比 1/99)混合气的 IAST 选择性超过 6000, 其动态穿透实验中的乙烯产率(85.7 mmol/g)与乙炔动态吸附量(1.18 mmol/g)均显著优于 SIFSIX-2-Cu-*i*, 充分证明了通过缩短配体长度以收缩孔道实现乙炔/乙烯高效分离的有效性。

在某些材料中, 增大配体长度而导致框架发生互穿, 反而可缩小有效孔径, 并优化功能位点的空间排布, 从而增强对乙炔的特异性识别。ZHANG 等<sup>[55]</sup>通过系统地增大有机配体长度, 实现了对硼簇材料(BSF 系列)孔道结构的调控, 进而显著提高了其乙炔吸附量与分离选择性(图 5(c)、图 5(d))。

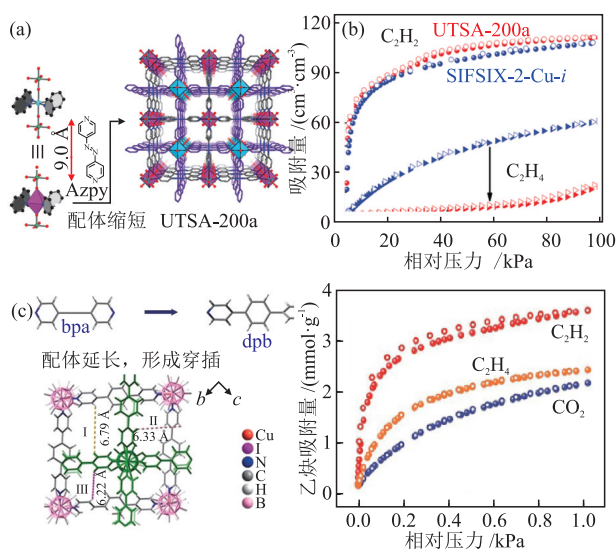


图 5 UTSA-200a 的孔道结构(a)和吸附等温线(b)<sup>[54]</sup>以及 BSF 系列的配体延长策略(c)和 BSF-3 的乙炔吸附等温线(d)<sup>[55]</sup>  
Fig. 5 Pore structure (a) and adsorption isotherms (b) of UTSA-200a<sup>[54]</sup> and ligand-extended strategy of BSF series (c) and acetylene adsorption isotherms of BSF-3 (d)<sup>[55]</sup>

该团队早期研究材料 BSF-1 与 BSF-2 采用的是较短的 1,2-双(4-吡啶基)乙炔(氮原子之间距离约 9.6 Å)作为配体, 孔径较大, 两个对位[B<sub>12</sub>H<sub>12</sub>]<sup>2-</sup>距离过远, 无法与乙炔形成有效协同作用, 导致乙炔吸附量(分别为 2.35 mmol/g 和 1.85 mmol/g)与乙炔/乙烯混合气的 IAST 选择性(分别为 3.4 和 5.1)均不理想。此后选用更长的配体 1,4-二(4-吡啶基)苯(氮原子之间的距离约 11.4 Å)构筑了 BSF-3, 虽然配体增长, 由此诱导形成的双重互穿结构使框架孔径减小, 并将两个对位[B<sub>12</sub>H<sub>12</sub>]<sup>2-</sup>间的 H(B)和 H(B)距离优化至理想范围(6.7~7.7 Å), 恰好允许 1 个乙炔同时与两个硼簇形

成协同双氢键(B—H $\delta^+$  $\cdots$ H $\delta^-$ —C $\equiv$ C—H $\delta^+$  $\cdots$ H $\delta^-$ —B)。在 298 K 和 101 kPa 下, BSF-3 相较于 BSF-1 和 BSF-2, 实现了乙炔吸附量(3.59 mmol/g)与乙炔/乙烯(体积比 50/50)混合气的 IAST 选择性(8.0)同步提升。

配体长度调控策略的普适性在更为复杂的多笼结构 MOFs 材料中同样被验证。ZHANG 等<sup>[56]</sup>在具有 pyr 拓扑的笼状 MFOF-1 基础上, 通过将三配位羧酸配体 4,4',4''-苯-1,3,5-三-苯甲酸(BTB)和吡啶配体 2,4,6-三(4-吡啶)-1,3,5-三嗪(TPT)分别替换为更短的 4,4',4''-萘基三苯甲酸(NTB)和三(吡啶-4-基)胺(TPA), 成功构筑了同构的 FJUT-1(图 6)。配体缩短导致其 3 种多面体笼腔径系统性地从 10.6 Å 收缩至 7.6 Å, 从而增强了孔道对乙炔的限域效应, 在 298 K 和 101 kPa 下乙炔吸附量(133.2 cm<sup>3</sup>/g)升高, 而且乙炔/乙烯(体积比 1/99)混合气 IAST 选择性较 MFOF-1 提高 68%。

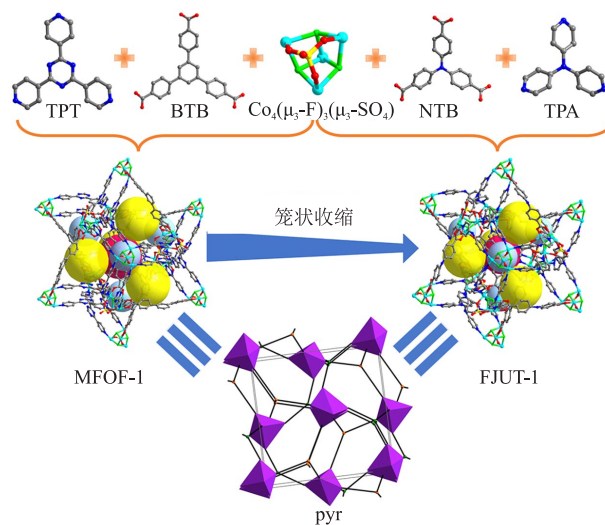


图 6 缩短有机配体后 MOFs 的笼状收缩示意图<sup>[56]</sup>  
Fig. 6 Schematic diagram of cage contraction of MOFs after shortening organic ligands<sup>[56]</sup>

### 2.1.3 有机配体形状调控

通过调控有机配体的几何形状设计孔道结构是实现乙炔/乙烯高效分离的另一关键策略。传统用于乙炔选择性吸附的 MOFs 材料多采用直线型双齿配体, 此类配体易形成规整但结合位点相对单一的孔道。配体形状调控能利用配体自身的几何特性更根本地改变框架的拓扑与化学环境, 构建尺寸、形状或化学位点分布更匹配乙炔分子的孔道, 从而强化基于氢键酸性差异的乙炔特异性识别。

通过将配体形状调整为折线型, 可以构筑不同于传统模式的多重孔道。SHEN 等<sup>[57]</sup>通过调节含硫

折线型二齿配体的氧化态(从硫化物到砷),构建了同时具备层内和层间孔道的二维层状MOFs材料。结果表明,配体氧化不仅提高了MOFs材料刚性,改变了层内孔窗口尺寸,更驱动了层间堆叠模式从交错到重叠转变,从而产生一类尺寸与乙炔的动力学直径高度匹配且永久性的层间超微孔道(例如ZUL-200中孔道为 $3.2 \text{ \AA} \times 4.2 \text{ \AA}$ )。这使得乙炔分子能与来自不同网络层的多个F、O形成协同的C—H $\cdots$ F氢键,静态吸附能达到62.4~71.4 kJ/mol。得益于多重氢键作用,优化后的ZUL-100在1 kPa下乙炔吸附量达2.96 mmol/g,远超此前基准材料(如UTSA-200a),且乙炔/乙烯(体积比1/99)混合气的IAST选择性为175,充分证明了通过配体形状实现层间与层内空间协同优化是实现乙炔/乙烯高性能分离的有效策略(图7(a))。

相比于二齿配体,四齿配体因其多方向的连接能力,能够形成更复杂的高连接数拓扑网络,从而在框架中创造出多尺度的笼状或分区孔道结构,构建多重协同的F结合位点,显著提高了MOFs材料的乙炔吸附量。ZHANG等<sup>[58]</sup>采用四齿有机配体TPBDA与 $\text{SiF}_6^{2-}$ 阴离子协同组装,构建了具有新型wly拓扑和分级孔道结构的ZNU-9(图7(b))。该策略的核心在于利用四连接配体诱导形成包含不同

尺寸笼状结构的复杂网络,其中小笼和中笼内密集排列的阴离子提供了多重C—H $\cdots$ F氢键结合位点,实现了对乙炔分子的协同强吸附(结合能达76.1 kJ/mol),而大笼的主要贡献则在于提高乙炔吸附量。此设计成功打破了“trade-off”效应,该材料在保持乙炔/乙烯(体积比1/99)混合气IAST选择性的同时,具有所有阴离子柱撑MOFs材料中最高的单位阴离子乙炔吸附量(4.94 mol/mol)。

GU等<sup>[59]</sup>进一步拓展了四连接配体的应用,采用四齿1,1,2,2-四(吡啶-4-基)乙烯(TPE)配体构建了具有fsc拓扑的ZJU-300a(图7(c))。该材料通过非互穿结构使得相邻 $\text{SiF}_6^{2-}$ 阴离子平行排列,形成多位点F结合模型,单个乙炔分子可同时与8个F作用(吸附热为61.1 kJ/mol),显著增强了乙炔的结合密度,而乙烯仅能与较少F形成较弱的氢键(吸附热为39.7 kJ/mol)。因此,ZJU-300a在1 kPa下的乙炔吸附量高达3.23 mmol/g,超过了此前性能优异的ZUL-100(2.96 mmol/g),展现出优异的低压捕集性能,与此同时,乙烯吸附量明显偏低,乙炔/乙烯混合气的IAST选择性达到1672。由此可见,四齿配体通过构建高密度、多位点的F结合环境,在增强乙炔吸附的同时,利用乙烯分子较大的动力学直径、较弱的氢键作用,降低了对乙烯的作用力。

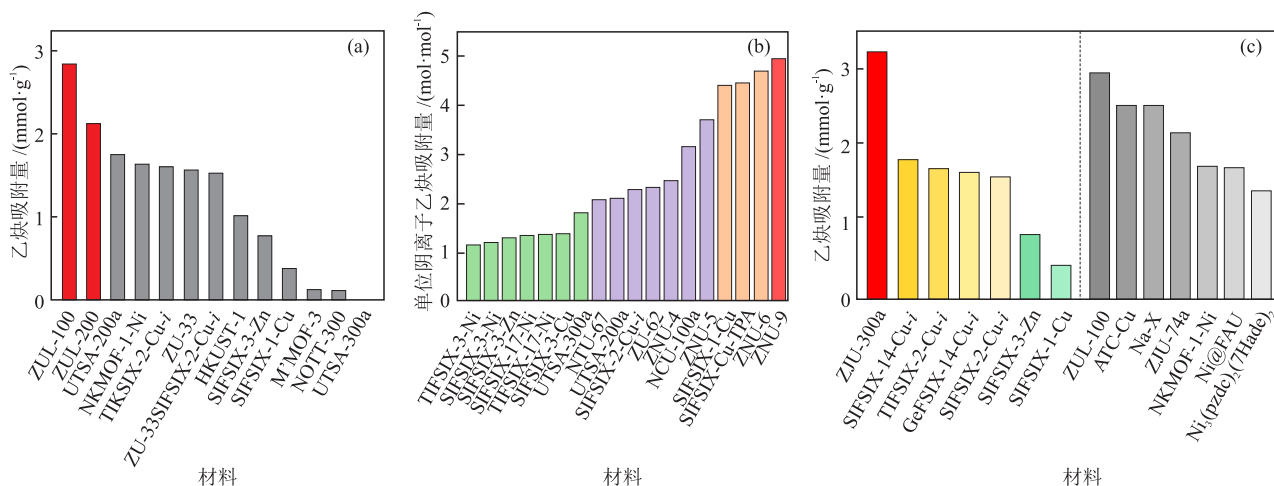


图7 乙炔吸附量比较:ZUL-100 (a)<sup>[57]</sup>、ZNU-9 (b)<sup>[58]</sup>和ZJU-300 (c)<sup>[59]</sup>

Fig. 7 Comparison of acetylene adsorption capacities: ZUL-100 (a)<sup>[57]</sup>, ZNU-9 (b)<sup>[58]</sup> and ZJU-300 (c)<sup>[59]</sup>

#### 2.1.4 孔空间分割策略

孔空间分割策略是通过引入孔分割剂(如有机配体或金属簇)将MOFs材料中原有的大孔笼分割为更小、数量更多的亚空间单元,在不改变母体拓扑基本特征的前提下,显著提高孔道内功能位点的密度,从而强化基于氢键酸性差异的乙炔

与框架相互作用,并通过诱导差异化的柔性响应,最终同步提升MOFs材料的乙炔吸附量与分离选择性<sup>[60-61]</sup>。

以金属簇作为分割单元,可以直接影响笼状空间的化学环境。LI等<sup>[62]</sup>通过用部分 $\text{Mn}_6$ 簇替代 $\text{Mn}_3$ 簇,成功构建了首例基于多金属簇的MOFs材料

SNNU-181-Mn<sub>3+6</sub>, 实现了不同尺寸笼(如 4.5 Å 的八面体笼和 5.6 Å 的三角双锥笼)组合以及氮位点精细优化(图 8)。作者发现 Mn<sub>3</sub> 簇有助于形成尺寸更小、更合适的笼空间以增强主客体相互作用, 但对于气体识别性能不强, 而 Mn<sub>6</sub> 簇的引入在提升框架的整体稳定性的同时, 将八面体笼中暴露的氮位

点数量从 6 个(Mn<sub>3</sub> 基 MOFs 材料 CPM-153)增大至 9 个。这些密集分布的氮位点作为 Lewis 碱性位点, 能够通过 C—H···N 氢键与乙炔发生强相互作用, 从而使 SNNU-181-Mn<sub>3+6</sub> 相比于同系列单金属簇材料在具有较高乙炔饱和吸附量(5.95 mmol/g)的同时分离选择性较高。

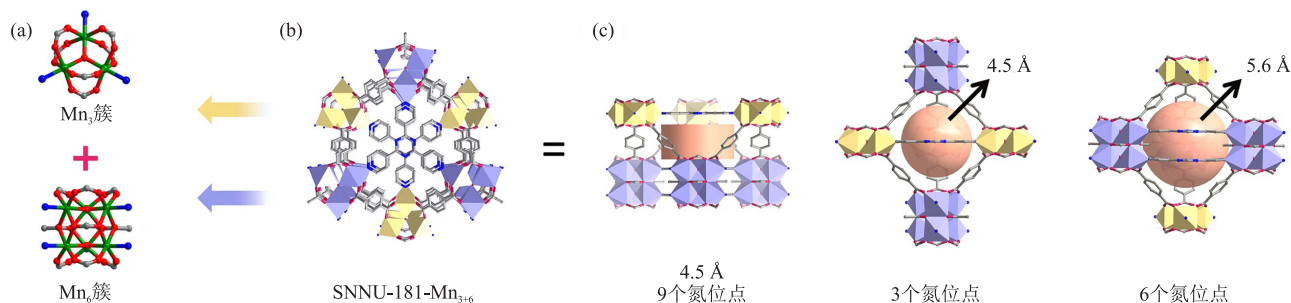


图 8 SNNU-181-Mn<sub>3+6</sub> 的金属簇(a)、三维结构(b)以及孔径大小(c)<sup>[62]</sup>

Fig. 8 Metal clusters (a), three-dimensional structure (b) and pore sizes (c) of SNNU-181-Mn<sub>3+6</sub><sup>[62]</sup>

MU 等<sup>[63]</sup>研究了引入官能化有机配体作为分割剂, 并协同调控孔道化学微环境的策略。作者通过在 acs 拓扑框架中引入三(4-吡啶-4-基)胺作为分割剂, 成功将六方通道分割为长度约 5.8 Å 的圆柱形笼, 构筑了 SNNU-(278-281) 系列 MOFs 材料。与此同时, 通过系统调节二羧酸配体上的官能团(—H、—NH<sub>2</sub> 和 —OH), 证明了孔空间分割与功能化位点的协同作用。其中, SNNU-281 因高密度的 —OH 官能团与分割后的限域空间产生了更强的 C—H···O 氢键相互作用, 从而使其在 298 K 下乙炔/乙烯(体积比 1/99)混合气中两种气体的动态穿透间隔达到 17 min/g。

进一步地, 采用设计合成的离散金属有机单元作为分割剂, 可实现更规整的空间分割。HONG 等<sup>[64]</sup>利用由 2-羟基-3-甲氧基苯甲醛-吡啶-3-羧基脒(HMPCZ)配体与 Cd(II) 离子构成的平面双核单元作为孔分割剂构筑了 MECS-5, 发现该单元不仅作为支柱连接二维层, 还作为“盖子”覆盖在二维层的 2 × 2 网格大孔上, 将开放的通道空间分割为多个更小的独立单元(孔径 1.8~5.3 Å)。这种策略使 MECS-5 在继承同类 MOFs 材料筛分效应以实现高选择性的同时, 因其分割后孔空间的扩展, 将乙炔吸附量提升至 3.85 mmol/g(298 K、101 kPa), 乙炔/乙烯(体积比 1/99)混合气的 IAST 选择性为 12.6。

近期, GUO 等<sup>[65]</sup>进一步创新了孔空间分割形式, 首次采用二维→三维多链化这一动态分割策略, 开发了 MOFs 材料 Ni-dcpp-bpy(图 9)。通过 4,4'-联吡啶辅助配体促使二维双层网络互穿, 形成

了具有约 4.2 × 5.1 Å 超微孔和丰富氮/氧位点的三维框架。这种多链化驱动的孔空间分割策略, 本质上是一种由配体诱导的、基于柔性响应的动态空间分割与重组。298 K 下, 所得材料在乙炔吸附量(98.5 cm<sup>3</sup>/g)与乙炔/乙烯混合气的 IAST 选择性(5.9)之间具有一定程度上的平衡。

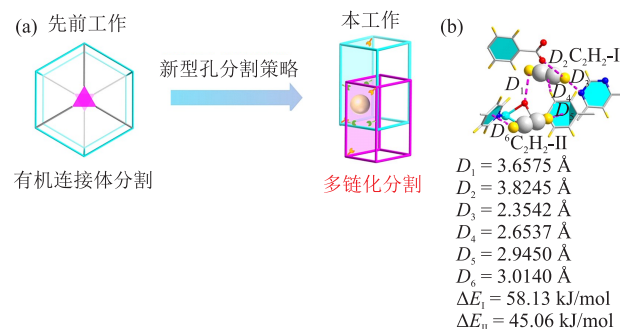


图 9 双层网络互穿的孔空间分割策略(a)和 Ni-dcpp-bpy 中乙炔的优先结合位点(b)<sup>[65]</sup>

Fig. 9 Pore space segmentation strategy for interconnected double-layer networks (a) and preferential binding sites of acetylene in Ni-dcpp-bpy (b)<sup>[65]</sup>

Fig. 9 Pore space segmentation strategy for interconnected double-layer networks (a) and preferential binding sites of acetylene in Ni-dcpp-bpy (b)<sup>[65]</sup>

除了以上构筑策略, 还可通过替换金属节点或无机阴离子来微调框架结构<sup>[66-69]</sup>。此类策略不改变材料的整体拓扑与有机连接体, 而是通过调整次级单元的局部化学特性, 优化基于氢键识别或柔性响应的 MOFs 材料分离性能。例如在刚性阴离子柱撑框架中, 将 SiF<sub>6</sub><sup>2-</sup> 替换为键长更长、Ge<sup>4+</sup> 电正性更强的 GeF<sub>6</sub><sup>2-</sup>, 能在微缩孔径的同时, 显著增强 F 与乙炔间的 C—H···F 氢键作用, 从而实现了 MOFs 材料更

高的低压吸附量与 IAST 选择性<sup>[70]</sup>。金属节点替换则可能调节框架的柔性响应行为与孔径。研究者将  $Zn^{2+}$  替换为  $Cu^{2+}$  合成了 NCU-100, 利用更长的 Cu—F 键 (2.27 Å) 使材料内部空腔从  $3.5 \text{ \AA} \times 3.9 \text{ \AA} \times 4.1 \text{ \AA}$  (原型 UTSA-300a) 微扩至约  $3.6 \text{ \AA} \times 4.3 \text{ \AA} \times 4.2 \text{ \AA}$ , 在保持对乙烯完全排阻的同时, 提高了 NCU-100 的低压乙炔吸附性能, 1 kPa 下乙炔吸附量显著提升至  $0.73 \text{ mmol/g}$ <sup>[71]</sup>。

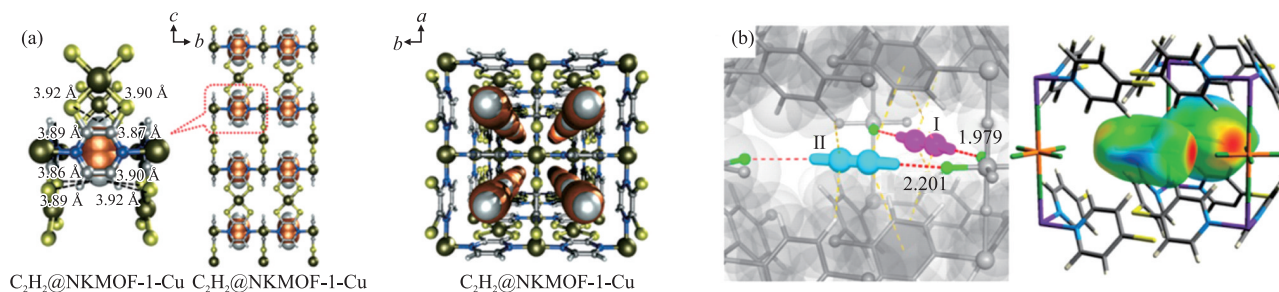
## 2.2 机理表征

具有高乙炔/乙烯分离性 MOFs 材料的理性构筑离不开对吸附分离机理的深入认识, 核心问题包括揭示乙炔和乙烯与 MOFs 材料孔道位点的主体与客体相互作用方式 (如氢键、范德华力), 吸附亲和力强弱 (结合能), 以及孔道对客体分子的适应性响应规律 (结构形变模式)。围绕以上问题, 近年来逐渐形成了由负载客体后 MOFs 材料结构表征、原位光谱分析和多尺度模拟相衔接的机理研究体系, 提供了重要的微观乙炔/乙烯分离依据。

负载客体的粉末/单晶 X 射线衍射或粉末中子衍射是确定吸附位点和构建“结构-性能”关联的核心手段。PENG 等<sup>[72]</sup> 基于金属位点调节, 构建了具有乙炔特异性强亲和力的 NKMOF-1-M (M = Cu 或 Ni) 材料, 乙炔/乙烯 (体积比 1/99) 混合气的动态 IAST 分离选择性高达 43.6。为了探究该材料具有

强乙炔亲和力的内在机理, 作者对乙炔负载后的 NKMOF-1-Cu 进行了单晶 X 射线衍射测试, 获得了  $C_2H_2@NKMOF-1-Cu$  的主-客体精细结构 (图 10(a))。结果表明, 乙炔分子优先占据超微孔中局部电场最强、空间最受限的吸附位点, 通过多重 C—H $\cdots$ O/N 氢键以及弱配位/ $\pi$  相互作用与框架紧密结合, 从晶体学层面直接印证了该系列 MOFs 材料对乙炔的超高亲和力, 并为其在乙炔选择性分离中表现出的高热力学选择性提供了清晰的结构依据。

不同于乙炔/乙烯常规热力学分离机制, LIN 等<sup>[73]</sup> 采用折线型配体构筑超微孔柔性框架, 实现了对乙炔分子诱导的选择性“开门”并完全排阻乙烯分子, 是乙炔/乙烯分离体系中柔性筛分分离的开创性工作。为了阐明 MOFs 材料在乙炔分子响应下独特的结构形变机制, 作者利用负载  $C_2D_2$  采集的高分辨率粉末中子衍射数据结合分子模拟, 对 UTSA-300a 中的乙炔吸附构型进行了解析 (图 10(b))。中子衍射结果显示,  $C_2D_2$  分子以“头碰头”构型作用于同一晶胞内相邻两个  $SiF_6^-$  阴离子, 与两个 F 形成强定向 C—D $\cdots$ F 氢键相互作用, 从而打破原有框架内氢键网络并诱导结构由闭孔相向开孔相转变。这一工作在原子尺度上直接可视化了乙炔诱导的门控开孔现象, 将特定吸附位点、框架柔性响应与乙炔/乙烯分离性能建立起可靠的关联。



图(b)中数据的单位为 Å。

图 10  $C_2H_2@NKMOF-1-Cu$  的单晶结构(a)<sup>[72]</sup>和  $UTSA-300@C_2D_2$  的中子衍射晶体结构(b)<sup>[73]</sup>

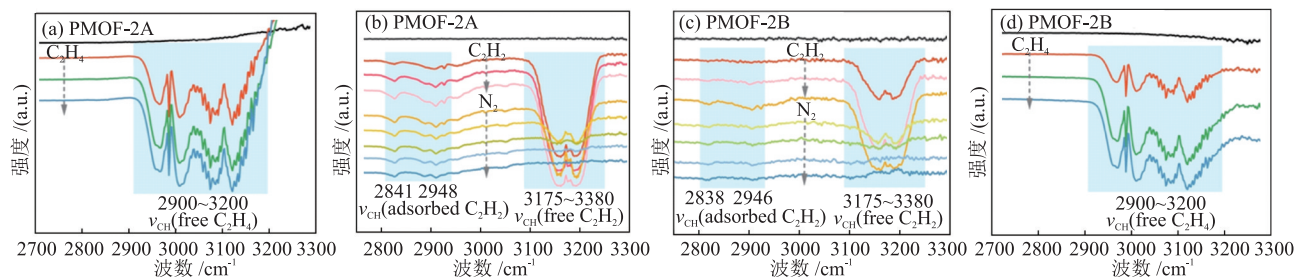
Fig. 10 Single-crystal structure of  $C_2H_2@NKMOF-1-Cu$  (a)<sup>[72]</sup> and neutron diffraction crystal structure of  $UTSA-300@C_2D_2$  (b)<sup>[73]</sup>

此外, 原位振动光谱在解析局域相互作用类型和化学环境变化方面发挥了重要作用。例如, CAI 等<sup>[74]</sup> 通过原位光/热刺激调控了 MOFs 的孔道环境与客体响应, 实现了对聚合级乙烯中痕量乙炔的高效深度脱除, 显著提升了乙烯纯化性能 (聚合级乙烯产率高达  $15.3 \text{ mmol/g}$ )。为了阐明材料独特的光/热响应吸附分离机制, 作者通过原位漫反射傅里叶变换红外光谱 (DRIFTS) 研究了经过光/热处理前后的两种 MOFs (PMOF-2A 和 PMOF-2B) 对乙炔/乙烯的分离作用机理。DRIFTS 结果表明, 通入乙烯时, 两

种 MOFs 在  $2900\sim 3200 \text{ cm}^{-1}$  仅出现气相 C—H 伸缩峰, 说明孔道与乙烯之间几乎没有可观测的特异相互作用; 相比之下, 通入乙炔时, 在  $2800\sim 3000 \text{ cm}^{-1}$  出现新的对称/反对称 C—H 伸缩峰, 并在氮气吹扫后仍部分保留, 表明主-客体作用更强 (图 11)。结合作者对客体负载单晶结构的分析, 这些新峰被明确归因于乙炔与孔内氢键受体之间形成的氢键相互作用。类似地, YOU 等<sup>[75]</sup> 基于乙炔亲和性的含氟阴离子位点和氨基功能化吡啶配体, 构建了一种阴离子柱撑型 SIFSIX-DPA-Cu-*i* (DPA 为 4,4'-二吡啶基

胺)。该材料在SIFSIX系列阴离子MOFs中具有最高的单元晶胞阴离子密度(每个晶胞12个阴离子),并在乙炔/乙烯体系中表现出优异动态分离效果。作者对该材料进行了原位IR研究,在 $3271\text{ cm}^{-1}$ 处观察到乙炔特征伸缩峰红移(相应的自由态乙炔则位于 $3287\text{ cm}^{-1}$ ),同时在 $776\text{ cm}^{-1}$ 观察到乙炔变形振动

峰,表明乙炔通过 $\text{C}\equiv\text{C}\cdots\text{F}$ 以及 $\text{C}\equiv\text{C}\cdots\text{H}$ 等弱相互作用与 $\text{SIF}_6^{2-}$ 阴离子和DPA配体发生特异结合。两类光谱结果从不同角度共同表明,相对于乙烯,乙炔在MOFs材料孔道中更易通过氢键相互作用被选择性吸附,有力证明了氢键酸性差异及其诱导的主-客体氢键相互作用是实现乙炔/乙烯高效分离的关键机制。



free 和 adsorbed 分别表示游离和被材料吸附的气体状态。

图 11 PMOF-2A 和 PMOF-2B 通入乙烯或乙炔随后以氮气吹扫的 DRIFTS 光谱<sup>[74]</sup>

Fig. 11 DRIFTS spectra of PMOF-2A and PMOF-2B when purging with ethylene or acetylene and then nitrogen<sup>[74]</sup>

除了实验表征手段,多尺度模拟计算已经成为串联 MOFs 结构设计与机理解析的重要支柱。基于 MOFs 材料晶体结构的蒙特卡罗(GCMC)模拟可以得到乙炔/乙烯在平衡条件下的密度、占位概率及多体构型,密度泛函理论(DFT)计算则常用于在特定吸附位点上量化评估乙炔/乙烯分子与框架的作用位点数量和结合能<sup>[76-78]</sup>。

上述研究展示了在合理构筑的 MOFs 材料孔径与孔化学环境中,研究者通过微观尺度表征技术或理论计算,深化了对于限域空间内乙炔和乙烯的主-客体作用机制的理解。未来,若能在此基础上进一步加强多尺度表征技术协同,并将机理研究从理想化单组分条件拓展到混合组分动态表征,有望实现从定性“经验设计”向可预测的、可调控的定量“理性设计”平滑过渡,为新一代面向乙炔/乙烯分离的 MOFs 材料结构开发和调控提供坚实的理论支撑。

### 3 规模化合成与颗粒成型

基于氢键识别与柔性调控等设计思路,通过有机配体功能化、形状调控以及孔空间分割等精准构筑策略并佐以丰富的表征手段,研究者已开发出多种高性能 MOFs 材料,在乙炔/乙烯分离领域展现出卓越性能。然而,从实验室规模的微量合成走向工业级批量生产与应用,仍面临两个关键挑战:一是开发低成本、环境友好且可放大的合成方法;二是将微米级 MOFs 粉末加工为具备良好机械强度与稳定性的成型吸附剂。

#### 3.1 规模化合成

实验室合成的 MOFs 材料通常使用昂贵或有机的有机溶剂(如二甲基甲酰胺(DMF)、N-甲基吡咯烷酮(NMP))、复杂的有机配体以及苛刻的水热/溶剂热条件合成微量粉末,严重制约了其大规模生产的经济性与安全性。更为关键的是,规模化合成并非反应体积线性放大,其核心挑战在于对结晶过程中成核与生长动力学的精准调控,尤其是成核速率控制。在实验室小规模合成中,凭借均匀高效的混合与传质传热条件,可通过精确调节温度、浓度、pH 值或添加剂等参数实现对 MOFs 成核过程的精细控制,从而获得结构完整、尺寸均一的晶体。然而在放大生产过程中,反应体系内混合效率下降,温度与浓度梯度显著增大,极易引发爆发性非均匀成核,导致产物的晶粒尺寸分布过宽、结构缺陷增多,从而导致实际分离性能下降。这一动力学调控难题,连同高昂的原料成本、溶剂回收与成型加工等工程挑战,共同构成了 MOFs 材料规模化应用的核心瓶颈。因此,发展温和、环保且可放大的规模化合成方法是 MOFs 材料走向工业应用的先决条件。

近年来,研究者通过优化反应温度与溶剂体系,成功实现了多种高性能 MOFs 材料的公斤级规模绿色合成。WU 等<sup>[79]</sup>开发了在 30 L 反应釜中的纯水回流合成工艺,实现了用于乙烯纯化的 Al-PyDC 温和合成(图 12(a)),单批次可获得超过 1.0 kg 产品,产率达 92%,与工业沸石的产率范围相当。与此同时,该千克级产品在结晶度、孔隙结构及动态分离性能均与实验室样品一致,表明合成工艺稳定且

可重复。ZHANG等<sup>[80]</sup>报道了Cu(OH)INA经过优化的放大合成方法,该法摒弃了有机溶剂和调节剂,仅使用醋酸铜和异烟酸在水相中于60~90 °C下反应获得了高结晶度产品,并成功实现在8 L反应釜中制备1.31 kg产品(图12(b)),估算生产成本低至约11000 USD/t。以上研究结果表明,通过系统的反应条件优化和绿色溶剂选择,在温和条件下实现MOFs材料的高质量千克级乃至更大规模合成已具备一定可行性,为其从实验室走向工业吸附分离应用奠定了基础。

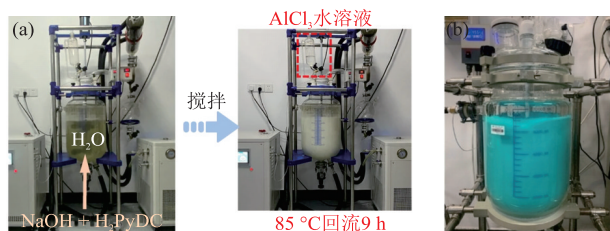


图12 水相绿色合成千克级Al-PyDC (a)<sup>[79]</sup>和Cu(OH)INA (b)<sup>[80]</sup>  
Fig. 12 Water-phase green synthesis kilogram-scale synthesis of Al-PyDC (a)<sup>[79]</sup> and Cu(OH)INA (b)<sup>[80]</sup>

### 3.2 颗粒成型

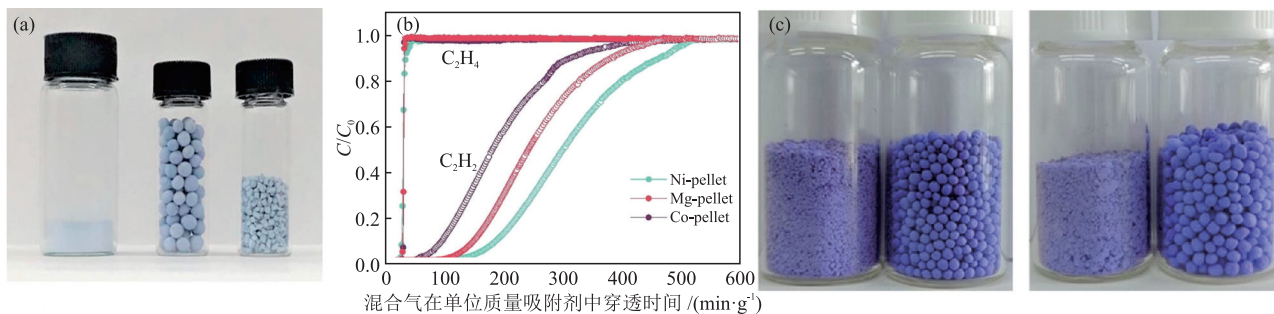
尽管MOFs材料的规模化合成已取得一定进展,但其微米尺度的粉末若直接应用于工业固定床吸附装置,将引发一系列操作难题,包括床层压降显著上升、粉尘导致污染与堵塞等,均限制了MOFs材料走向实际工业应用<sup>[81]</sup>。因此,将MOFs粉末转化为具备一定几何形状与足够机械强度的成型体,是推动其实现工业部署的必要环节。

MOFs材料成型过程的核心目标是在尽可能保持材料高孔隙率和优异吸附分离性能的前提下,提升机械强度与结构稳定性。目前,MOFs材料成型工艺主要包括直接成型法<sup>[82-84]</sup>和间接成型法<sup>[85-88]</sup>两大类。前者属于原位成型,即在MOFs材料的合成阶段直接构筑具有特定形状与尺寸的宏观体,如中空球或薄膜;后者则为合成后处理,指对已制备的

MOFs粉末或其与添加剂的混合物进行二次加工,如通过挤压、造粒等方式赋予其所需形态。在乙炔/乙烯吸附分离领域中,湿法造粒是当前最普遍且高效的MOFs材料成型手段,该过程的关键在于粘结剂筛选。理想的粘结剂应兼具良好的粘附性能、温和的加工条件以及与MOFs材料的相容性,并能最大程度地维持MOFs的本征性能。

ZHENG等<sup>[89]</sup>采用聚乙烯醇缩丁醛(PVB)为粘结剂,首次通过湿法成型技术成功将4种阴离子柱撑型超微孔材料制成微球,且MOFs材料负载量(质量分数,下同)超过95%(图13(a))。结果表明,GeFSIX-2-Cu-*i*成型后对乙炔吸附量影响甚微,而乙烯吸附量出现较明显下降,因而其乙炔/乙烯(体积比1/99)混合气的IAST选择性由86.3(粉末状态)提升至116.4,增幅达35%。WU等<sup>[90]</sup>进一步研究了粘结剂体系,选用羟丙基纤维素(HPC)没食子酸盐(M = Mg、Co或Ni)系列材料进行了成型,同样获得了负载量约95%的M-gallate颗粒。在298 K和101 kPa下,3种成型颗粒的乙炔吸附量损失均低于5%,且保持良好的乙炔/乙烯穿透性能(图13(b))。其中,Ni-gallate成型颗粒(Ni-pellet)的抗压强度达17.1 N,优于13X沸石分子筛。SONG等<sup>[91]</sup>首次报道了层状二维MOFs材料ZUL-300的成型研究,采用HPC、PVB或聚乙烯醇(PVA)作为粘结剂,成功制备了MOFs负载量为95%的球形颗粒(图13(c)),在1 kPa的低压下乙炔吸附量高达2.60 mmol/g,乙炔/乙烯(体积比1/99)混合气的IAST选择性达到111。固定床穿透实验结果表明,该颗粒能够实现生产聚合级乙烯(体积分数超过99.999%),创下150.01 mmol/g的乙烯生产率纪录,展现出优异的工业应用前景。

总结了面向乙炔/乙烯分离的代表性MOFs材料吸附性能,具体见表1。



$C/C_0$ 表示实时气体出口浓度与平衡浓度的比。

图13 GeFSIX-2-Cu-*i*颗粒照片(a)<sup>[89]</sup>、M-gallate颗粒的乙炔/乙烯混合气穿透曲线(b)<sup>[90]</sup>和粘结剂制备的ZUL-300颗粒照片(c)<sup>[91]</sup>  
Fig. 13 Photo of GeFSIX-2-Cu-*i* particles (a)<sup>[89]</sup>, breakthrough curves of acetylene/ethylene mixture of M-gallate particles (b)<sup>[90]</sup> and photo of ZUL-300 particles prepared with binders (c)<sup>[91]</sup>

表1 面向乙炔/乙烯分离的代表性MOFs材料吸附性能

Table 1 Adsorption performances of representative MOFs materials for adsorption separation of acetylene/ethylene

MOFs 材料	101 kPa 下乙炔吸附量 / (mmol·g <sup>-1</sup> )	1 kPa 下乙炔吸附量 / (mmol·g <sup>-1</sup> )	101 kPa 下乙烯吸附量 / (mmol·g <sup>-1</sup> )	乙炔/乙烯(体积比 1/99) 混合气的 IAST 选择性	参考 文献
SIFSIX-TEPE-Cu	5.48	3.50	2.92	615.2	[28]
GeFSIX-dps-Cu	4.28	2.85 <sup>③</sup>	0.16	19 <sup>⑤</sup>	[29]
ZUL-300	5.27	2.65	2.50	148	[30]
TIFSIX-2-Cu- <i>i</i>	4.10	1.70	2.50	55	[36]
SIFSIX-2-Cu- <i>i</i>	4.02	1.62	2.19	44.5	[37]
ZJU-74a <sup>①</sup>	3.83	2.18	3.20	24.2	[39]
Cu[(dhbc) <sub>2</sub> (4,4'-bipy)] <sup>②</sup>	3.82		2.91		[44]
HOF-1 <sup>②</sup>	2.10		0.37	7.6	[46]
Cd-MOF-LF	2.31	1.95 <sup>④</sup>	1.25	9.2 <sup>⑥</sup>	[47]
NOTT-300	6.34	0.18	4.28	2.17	[48]
UTSA-100a	4.27	0.80	1.66	10.72	[49]
ZU-901	1.78	0.57	0.66	83	[50]
CPL-1	2.07	0.10	0.31	26	[51]
CPL-1-NH <sub>2</sub>	1.84	0.28	0.37	65	[51]
CAU-10-H	3.91	2.82 <sup>③</sup>	3.11	1.26 <sup>⑥</sup>	[52]
CAU-10-NH <sub>2</sub>	3.64	3.36 <sup>③</sup>	2.75	1.32 <sup>⑥</sup>	[52]
CAU-10-N <sub>2</sub> H <sub>3</sub>	2.70	2.35 <sup>③</sup>	1.85	1.46 <sup>⑥</sup>	[52]
CAU-10-N <sub>3</sub>	3.60	1.56 <sup>③</sup>	1.36	2.65 <sup>⑥</sup>	[52]
Zn-ox-matz	3.03		0.36	4.2	[53]
SIFSIX-14-Cu- <i>i</i>	3.65	1.85	0.63	6320	[54]
BSF-3	3.59	3.14 <sup>④</sup>	2.37	8.0 <sup>⑥</sup>	[55]
BSF-3-Co	3.85	3.56 <sup>④</sup>	2.51	10.2 <sup>⑥</sup>	[55]
FJUT-1	5.94	1.22	4.75	4.07	[56]
MFOF-1	4.72	0.17	3.47	2.42	[56]
ZUL-100	5.31	2.96	2.76	175	[57]
ZNU-9	7.94	1.45	5.16	11.6	[58]
ZJU-300	5.37	3.23	2.39	1672	[59]
SNNU-181-Mn <sub>3+6</sub>	5.95		4.91	1.6 <sup>⑥</sup>	[62]
SNNU-280	4.59	3.88 <sup>④</sup>	3.54	4.2 <sup>⑥</sup>	[63]
MECS-5	3.85	0.45	1.14	12.6	[64]
Ni-dcpp-bpy	4.40	1.83	2.92	5.9	[65]
NbOFFIVE-2-Cu- <i>i</i>	3.75	1.52	2.34	29	[66]
SOFOUR-DPDS-Ni	2.87	1.60	1.41	1413	[67]
ELM-11 <sup>②</sup>	3.67		0.085	> 1000 <sup>⑤</sup>	[68]
Co(4-DPDS) <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	2.43	0.60	0.22	834	[69]
ZU-32	3.13	1.21	1.72	67	[70]
ZU-33	3.21	1.66	0.59	1100	[70]
NCU-100a	4.57	0.73	0.32	7291.3	[71]
NKMOF-1-Ni	2.72	1.73	2.11	51.65	[72]
UTSA-300a	3.65	0.04	0.04	6000	[73]
AI-PyDC <sup>①</sup>	8.24		3.44	4.3	[79]
Cu(OH)INA	2.16	1.04	1.41	41.6	[80]
SIFSIX-3-Ni 成型颗粒	2.97		1.71	17.0	[89]
GeFSIX-2-Cu- <i>i</i> 成型颗粒	3.71		2.03	116.4	[89]
Mg-gallate 成型颗粒	4.15		2.96	31	[90]
ZUL-300@PVA	5.13	2.40	2.38	153.6	[91]

注:①温度为 296 K;②温度为 273 K(未标注的均为 298 K);③压力为 10 kPa;④压力为 50 kPa;⑤乙炔/乙烯(体积比 10/90);⑥乙炔/乙烯(体积比 50/50)。

## 4 结语与展望

MOFs 材料在乙炔/乙烯吸附分离领域已形成较为系统的研究体系。围绕乙炔与乙烯在氢键酸

性与分子尺寸等方面的细微差异,研究者提出了氢键识别与柔性响应等设计思路,并通过配体功能化、孔径/形状调控及孔空间分割等策略协同调控孔道结构、表面化学与框架响应性,提升 MOFs 材料的

分离性能。面向应用端,MOFs材料的绿色放大合成与成型加工亦取得进展,如水相温和合成、千克级放大与聚合物粘结剂湿法造粒等,为其在固定床中的工程化应用奠定了基础。

然而目前的研究仍处于实验室阶段,距离实际应用推广仍面临诸多挑战,主要包括以下方面。(1)工业原料气中除乙炔外,常含有二氧化碳、水和C<sub>3</sub>烃类等多种杂质,可能竞争吸附位点或破坏结构,需系统评估MOFs材料在多元、湿性气氛中的长期循环稳定性与分离性能。(2)部分MOFs材料在实际应用中仍面临扩散动力学缓慢、工况敏感性强以及循环稳定性不足等挑战,需系统研究孔道内的扩散能垒与传质机制,指导构建兼具高选择性与快速动力学的材料结构。(3)MOFs材料成型过程中存在孔道堵塞、比表面积减小等问题,亟待发展新型低损伤成型工艺(如3D打印、原位生长)与多功能粘结体系,兼顾高机械强度与高分离性能。(4)当前研究多集中于MOFs材料本征性能,与实际变压吸附(PSA)、变温吸附(TSA)等工艺的衔接不足。此外,许多高性能MOFs材料(特别是含贵金属或复杂有机配体)的合成成本较高,制约其大规模应用,需进一步开展从材料合成、成型到中小规模试验,为工艺设计与经济性评估提供参考。

综上所述,MOFs材料在乙炔/乙烯吸附分离领域已建立起从思路设计、材料构筑到放大成型的多过程研究体系,展现出显著的学术价值与应用前景。未来的研究应更加注重材料在实际复杂体系下的综合性能、成型材料的工程化放大与工业分离工艺的高效集成以及经济性评估,最终推动这类高性能MOFs材料从实验室走向工业化应用。

### 参考文献

- [1] 中国石油和化学工业联合会. 工业用乙烯: GB/T 7715—2014 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2014.  
China Petroleum and Chemical Industry Federation. Ethylene for industrial use—Specification: GB/T 7715—2014 [S]. Beijing: China Standards Press, 2014.
- [2] 杨春生. 乙烯装置的乙炔脱除技术[J]. 乙烯工业, 1996, 8(1): 27-44.  
YANG C S. Acetylene removal technology in ethylene plants [J]. Ethylene Industry, 1996, 8(1): 27-44.
- [3] 夏春晖, 裴仁彦, 王辉, 等. 乙烯技术发展现状及展望[J]. 煤炭与化工, 2020, 43(1): 131-138.  
XIA C H, PEI R Y, WANG H, et al. Development status and prospects of ethylene technology [J]. Coal and Chemical Industry, 2020, 43(1): 131-138.
- [4] MILLER S A. Ethylene and its industrial derivatives [M]. London: Ernest Benn, Limited, 1969.
- [5] 田峻, 李琰, 廖丽华, 等. 乙烯装置深冷分离系统的优化研究[J]. 石油石化绿色低碳, 2019, 4(5): 22-28.  
TIAN J, LI Y, LIAO L H, et al. Optimization of chilling separate system in ethylene plant [J]. Green Petroleum & Petrochemicals, 2019, 4(5): 22-28.
- [6] STDUDE F, ABILD-PEDERSEN F, BLIGAARD T, et al. Identification of non-precious metal alloy catalysts for selective hydrogenation of acetylene [J]. Science, 2008, 320(5881): 1320-1322.
- [7] 田亮, 蒋达, 钱锋. 乙炔加氢反应系统操作优化策略[J]. 化工学报, 2015, 66(1): 373-377.  
TIAN L, JIANG D, QIAN F. Reactor system switch strategy for acetylene hydrogenation process [J]. CIESC Journal, 2015, 66(1): 373-377.
- [8] 刘春阳, 张聪. 炼厂干气回收与利用探究[J]. 石化技术, 2025, 32(6): 227-229.  
LIU C Y, ZHANG C. Research on refinery tail gas recovery and utilization [J]. Petrochemical Industry Technology, 2025, 32(6): 227-229.
- [9] 李琳. 炼厂干气的综合利用[J]. 中外能源, 2019, 24(6): 70-75.  
LI L. Comprehensive utilization of refinery tail gas [J]. Sino-Global Energy, 2019, 24(6): 70-75.
- [10] LU C Y, ZENG A N, WANG Y, et al. High-performance catalysts derived from cupric subcarbonate for selective hydrogenation of acetylene in an ethylene stream [J]. Inorganic Chemistry, 2021, 2021: 997.
- [11] 姚鹏, 史建公, 苏海霞, 等. 乙炔选择性加氢双金属催化剂研究进展[J]. 合成树脂及塑料, 2023, 40(4): 50-56.  
YAO P, SHI J G, SU H X, et al. Research progress in bimetallic catalysts for selective hydrogenation of acetylene [J]. China Synthetic Resin and Plastics, 2023, 40(4): 50-56.
- [12] RIBEIRO R, ANTUNES C L, GARATE A U, et al. Binderless shaped metal-organic framework particles: Impact on carbon dioxide adsorption [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2019, 275: 111-21.
- [13] 潘晓帆. 变压吸附技术在炼厂尾气全回收体系中的应用[J]. 天然气化工—C1化学与化工, 2021, 46(S1): 82-87.  
PAN X F. Application of pressure swing adsorption technology in total recovery system of refinery tail gas [J]. Natural Gas Chemical Industry, 2021, 46(S1): 82-87.
- [14] 黄丽平, 李广学. 变压吸附技术在工业上的应用与发展[J]. 广东化工, 2011, 38: 14-15.  
HUANG L P, LI G X. The application on the actuality and development of pressure swing adsorption [J]. Guangdong Chemical Industry, 2011, 38: 14-15.
- [15] CHOI B U, CHOI D K, LEE Y W, et al. Adsorption equilibria of methane, ethane, ethylene, nitrogen, and hydrogen onto activated carbon [J]. Journal of Chemical & Engineering Data, 2003, 48(3): 603-607.

- [16] LIANG W W, WU Y, XIAO H Y, et al. Ethane-selective carbon composites CPDA@A-ACs with high uptake and its enhanced ethane/ethylene adsorption selectivity [J]. *AICHe Journal*, 2018, 64(9): 3390-3399.
- [17] MILTENBURG A V, GASCON J, ZHU W D, et al. Propylene/propane mixture adsorption on faujasite sorbents [J]. *Adsorption*, 2008, 14(2): 309-321.
- [18] XUE Q Z, LI X. F, CHANG X, et al. S-graphite slit pore: A superior selective adsorbent for light hydrocarbons [J]. *Applied Surface Science*, 2018, 444: 772-779.
- [19] 叶鹏程. 乙烯和丙烯在活性炭上的吸附平衡[D]. 杭州: 浙江大学, 2011.  
YE P C. Adsorption equilibrium of ethylene and propylene on activated carbon [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2011.
- [20] BAO Z B, CHANG G G, XING H B, et al. Potential of microporous metal-organic frameworks for separation of hydrocarbon mixtures [J]. *Energy & Environmental Science*, 2016, 9(12): 3612-3641.
- [21] SINDORO M, YANAI N, JEE A Y, et al. Colloidal-sized metal-organic frameworks: Synthesis and applications [J]. *Accounts of Chemical Research*, 2014, 47(2): 459-469.
- [22] LIU Y, WU H, GUO L D, et al. Hydrogen-bonded metal-nucleobase frameworks for efficient separation of xenon and krypton [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2022, 61(11): 202117609.
- [23] ZHU X Q, KE T, HAN P, et al. Pore Chemistry and architecture control in anionic functional ultramicroporous materials for record dense packing of xenon [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2025, 146(36): 24956-24965.
- [24] LI L B, WEN H M, HE C, et al. A metal-organic framework with suitable pore size and specific functional sites for the removal of trace propyne from propylene [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2018, 130(46): 15403-15408.
- [25] ZENG H, XIE M, WANG T, et al. Orthogonal-array dynamic molecular sieving of propylene/propane mixtures [J]. *Nature*, 2021, 595: 542-548.
- [26] WANG S M, MU X T, LIU H R, et al. Pore-structure control in metal-organic frameworks (MOFs) for capture of the greenhouse gas SF<sub>6</sub> with record separation [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2022, 61(33): 202207066.
- [27] LI J J, CHEN Y T, KE T, et al. Efficient continuous SF<sub>6</sub>/N<sub>2</sub> separation using low-cost and robust metal-organic frameworks composites [J]. *Nature Communications*, 2025, 16: 632.
- [28] WANG L M, ZHANG Y, ZHANG P X, et al. Electro-field alignment in a novel metal-organic framework for benchmark separation of ethylene from a ternary gas mixture [J]. *AICHe Journal*, 2024, (70): e18396.
- [29] KE T, WANG Q J, SHEN J, et al. Molecular sieving of C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub> alkene from alkyne with tuned threshold pressure in robust layered metal-organic frameworks [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2020, 59(31): 12725-12730.
- [30] 宋宜飞. 层状二维含氟金属-有机框架材料的成型及乙炔分离性能研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2023.  
SONG Y F. Shaping of layered two-dimensional fluorinated metal-organic framework for acetylene adsorption separation [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2023.
- [31] CUI W G, HU T L, HE X. Metal-organic framework materials for the separation and purification of light hydrocarbons [J]. *Advanced Materials*, 2020, 32(3): 1806445.
- [32] XIE W P, YANG L Z, ZHANG J, et al. The adsorptive separation of ethylene from C<sub>2</sub> hydrocarbons by metal-organic frameworks [J]. *Chemistry—A European Journal*, 2023, 29(30): e202300158.
- [33] JIANG Y J, YANG W L, ZHANG Y B, et al. Recent advances on metal-organic frameworks for deep purification of olefins [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2024, 12: 5563-5580.
- [34] ALAN C H, MIN H L, KEITH Y, et al. A nonempirical molecular orbital study on the acidity of the carbon-hydrogen bond [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1977, 67(2): 517-523.
- [35] ERVIN K M, GRONERT S, BARLOW S E, et al. Bond strengths of ethylene and acetylene [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1990, 112(15): 5750-5759.
- [36] BAJPAI A, O'NOLAN D, MADDEN D G, et al. The effect of centred versus offset interpenetration on C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> sorption in hybrid ultramicroporous materials [J]. *Chemical Communications*, 2017, 53(84): 11592-11595.
- [37] CUI X L, CHEN K J, XING H B, et al. Pore chemistry and size control in hybrid porous materials for acetylene capture from ethylene [J]. *Science*, 2016, 353(6295): 141-144.
- [38] WANG J W, FAN S C, LI H Z, et al. De-linker-enabled exceptional volumetric acetylene storage capacity and benchmark C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> and C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> separations in metal-organic frameworks [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2023, 62(10): e202217839.
- [39] PEI J Y, SHAO K, WANG J X, et al. A chemically stable hofmann-type metal-organic framework with sandwich-like binding sites for benchmark acetylene capture [J]. *Advanced Materials*, 2019, 32(24): 1908275.
- [40] LIU X Y, ZHANG B R, SHI Z H, et al. Small changes, big impacts: Ultra-fine tuning of ultra-microporous MOFs with remarkable C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> selectivity [J]. *Nano Research*, 2025, 18(9): 94907617.
- [41] SCHNERMANN A, BON V, SCHWEDLER I, et al. Flexible metal-organic frameworks [J]. *Chemical Society Review*, 2014, 43: 6062-6069.
- [42] MILLANGE F, SERRE C, FÉREY G. Synthesis, structure determination and properties of MIL-53as and MIL-53ht: The first CrIII hybrid inorganic-organic microporous solids:

- $\text{CrIII}(\text{OH}) \cdot \{\text{O}_2\text{C-C}_6\text{H}_4\text{-CO}_2\} \cdot \{\text{HO}_2\text{C-C}_6\text{H}_4\text{-CO}_2\text{H}\}_x$  [J]. *Chemical Communications*, 2002, (8): 822-823.
- [43] MELLOTT-DRAZNIIEKS C, SERRE C, SURBLÉ S, et al. Very large swelling in hybrid frameworks: A combined computational and powder diffraction study [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2005, 127(46):16273-16278.
- [44] MATSUDA R, KITAURA R, KITAGAWA S. et al. Highly controlled acetylene accommodation in a metal-organic microporous material [J]. *Nature*, 2025, 436: 238-241.
- [45] LI L B, KRISHNA R, WANG Y, et al. Exploiting the gate opening effect in a flexible MOF for selective adsorption of propyne from  $\text{C}_1/\text{C}_2/\text{C}_3$  hydrocarbons [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, 4(3): 751-755.
- [46] HE Y B, XIANG S C, CHEN B L. A microporous hydrogen-bonded organic framework for highly selective  $\text{C}_2\text{H}_2/\text{C}_2\text{H}_4$  separation at ambient temperature [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, 133(37): 14570-14573.
- [47] WANG Y N, WANG H, LIN H Y, et al. From global flexibility to local flexibility: Enable A-B stacked metal-organic framework for one-step ethylene purification from complex gas mixtures [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2025, 64(48): e202516666.
- [48] YANG S, RAMIREZ-CUESTA A J, NEWBY R, et al. Supramolecular binding and separation of hydrocarbons within a functionalized porous metal-organic framework [J]. *Nature Chemistry*, 2015, 7(2): 121-129.
- [49] HU T L, WANG H L, LI B, et al. Microporous metal-organic framework with dual functionalities for highly efficient removal of acetylene from ethylene/acetylene mixtures [J]. *Nature Communications*, 2015, 6(1): 7328.
- [50] ZHENG F, GUO L D, GAO B X, et al. Engineering the pore size of pillared-layer coordination polymers enables highly efficient adsorption separation of acetylene from ethylene [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(31): 28197-28204.
- [51] GUO Z D, YANG L F, LI Y J, et al. Pore-environment engineering of pillared metal-organic frameworks for boosting the removal of acetylene from ethylene [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2024, 63(19): 8751-8760.
- [52] LI H P, WANG J W, DOU Z, et al. Flexible-rigid aluminum-organic frameworks with ultra-fine pore-environment regulation for benchmark acetylene storage and purification [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 492: 152125.
- [53] WANG K, JIANG Y, ZHANG H, et al. Engineering the microporous environment of flexible metal-organic frameworks with bifunctionality for promoting the separation of ethylene from a ternary mixture [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2025, 64(36): e202508419.
- [54] LI B, CUI X L, O'NOLAN D, et al. An ideal molecular sieve for acetylene removal from ethylene with record selectivity and productivity [J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(47): 1704210.
- [55] ZHANG Y B, HU J, KRISHNA R, et al. Rational design of microporous MOFs with anionic boron cluster functionality and cooperative dihydrogen binding sites for highly selective capture of acetylene [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2020, 59(40): 17664-17669.
- [56] ZHANG L, XIAO T T, ZENG X Y, et al. Isorecticular contraction of cage-like metal-organic frameworks with optimized pore space for enhanced  $\text{C}_2\text{H}_2/\text{CO}_2$  and  $\text{C}_2\text{H}_2/\text{C}_2\text{H}_4$  separations [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2024, 146(11): 7341-7351.
- [57] SHEN J, HE X, KE T, et al. Simultaneous interlayer and intralayer space control in two-dimensional metal-organic frameworks for acetylene/ethylene separation [J]. *Nature Communications*, 2020, 11(1): 6259.
- [58] ZHANG Y B, SUN W Q, LUAN B Q, et al. Topological design of unprecedented metal-organic frameworks featuring multiple anion functionalities and hierarchical porosity for benchmark acetylene separation [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2023, 62(37): e202309925.
- [59] GU X W, WU E, WANG J X, et al. Programmed fluorine binding engineering in anion-pillared metal-organic framework for record trace acetylene capture from ethylene [J]. *Science Advances*, 2023, 9(31): 10.
- [60] ZHAI Q G, BU X H, ZHAO X, et al. Pore space partition in metal-organic frameworks [J]. *Accounts of Chemical Research*, 2017, 50(2): 407-417.
- [61] WANG W, YANG H J, CHEN Y C, et al. Cyclobutanedicarboxylate metal-organic frameworks as a platform for dramatic amplification of pore partition effect [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2023, 145(32): 17551-17556.
- [62] LI S Y, FAN S C, ZHANG P, et al. Metal-cluster-powered ultramicropore alliance in pore-space-partitioned metal-organic frameworks for benchmark one-step ethylene purification [J]. *Chem*, 2024, 10(9): 2761-2775.
- [63] MU X B, XUE Y Y, HU M C, et al. Fine-tuning of pore-space-partitioned metal-organic frameworks for efficient  $\text{C}_2\text{H}_2/\text{C}_2\text{H}_4$  and  $\text{C}_2\text{H}_2/\text{CO}_2$  separation [J]. *Chinese Chemical Letters*, 2023, 34(2): 107296.
- [64] HONG X J, WEI Q, CAI Y P, et al. Pillar-layered metal-organic framework with sieving effect and pore space partition for effective separation of mixed gas  $\text{C}_2\text{H}_2/\text{C}_2\text{H}_4$  [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(34): 29374-29379.
- [65] GUO Z H, WU X Q, WU Y P, et al. A scalable pore-space-partitioned metal-organic framework powered by polycatenation strategy for efficient acetylene purification [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2025, 64(6): e202421992.
- [66] O'NOLAN D, KUMAR A, CHEN K J, et al. Finding the

- optimal balance between the pore size and pore chemistry in hybrid ultramicroporous materials for trace acetylene capture [J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2018, 1(11): 6000-6004.
- [67] LIU J H, SHUAI H, CHEN J W, et al. Sulfate-pillared adsorbent for efficient acetylene separation from carbon dioxide and ethylene [J]. *Chem & Bio Engineering*, 2024, 1(1): 83-90.
- [68] LI L B, KRISHNA R, WANG Y, et al. Flexible metal-organic frameworks with discriminatory gate-opening effect for the separation of acetylene from ethylene/acetylene mixtures [J]. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2016, 2016(27): 4457-4462.
- [69] ZHENG F, CHEN R D, LIU Y, et al. Strengthening intraframework interaction within flexible MOFs demonstrates simultaneous sieving acetylene from ethylene and carbon dioxide [J]. 2023, 10(9): 2207127.
- [70] ZHANG Z Z, CUI X L, YANG L F, et al. Hexafluorogermanate (GeFSIX) anion-functionalized hybrid ultramicroporous materials for efficiently trapping acetylene from ethylene [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2018, 57(21): 7266-7274.
- [71] WANG J, ZHANG Y, ZHANG P X, et al. Optimizing pore space for flexible-robust metal-organic framework to boost trace acetylene removal [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2020, 142(21): 9744-9751.
- [72] PENG Y L, PHAM T, LI P, et al. Robust ultramicroporous metal-organic frameworks with benchmark affinity for acetylene [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2018, 57(34): 10971-10975.
- [73] LIN R B, LI L B, WU H, et al. Optimized separation of acetylene from carbon dioxide and ethylene in a microporous material [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2017, 139(23): 8022-8028.
- [74] CAI L Z, YU X Y, WANG M S, et al. In situ stimulus response study on the acetylene/ethylene purification process in MOFs [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2025, 64(5): e202417072.
- [75] YOU J J, WANG H P, XIAO T T, et al. Introducing high concentration of hexafluorosilicate anions into an ultramicroporous MOF for highly efficient  $C_2H_2/CO_2$  and  $C_2H_2/C_2H_4$  separation [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 477: 147001.
- [76] YANG L F, ZHANG P X, CUI J Y, et al. The chemistry of metal-organic frameworks for multicomponent gas separation [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2024, 63(46): e202414503.
- [77] JIANG Y J, YANG Y L, ZHANG Y B, et al. Recent advances on metal-organic frameworks for deep purification of olefins [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2024, 12: 5563.
- [78] KRISHNA R. Methodologies for evaluation of metal-organic frameworks in separation applications [J]. *RSC Advances*, 2015, 5(64): 52269.
- [79] WU E, GU X W, LIU D, et al. Incorporation of multiple supramolecular binding sites into a robust MOF for benchmark one-step ethylene purification [J]. *Nature Communications*, 2023, 14(1): 6146.
- [80] ZHANG X, CHEN Q C, BAI X F, et al. Achieving record  $C_2H_2$  packing density for highly efficient  $C_2H_2/C_2H_4$  separation with a metal-organic framework prepared by a scalable synthesis in water [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2024, 63(45): e202411744.
- [81] VALEKAR A H, CHO K H, LEE U H, et al. Shaping of porous metal-organic framework granules using mesoporous  $\rho$ -alumina as a binder [J]. *RSC Advances*, 2017, 7(88): 55767-55777.
- [82] O'NEILL L D, ZHANG H, BRADSHAW D. Macro-/microporous MOF composite beads [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2010, 20(27): 5720-5726.
- [83] ZHU H, ZHANG Q, ZHU S P. Alginate hydrogel: A shapeable and versatile platform for in situ preparation of metal-organic framework-polymer composites [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(27): 17395-17401.
- [84] ZHANG Y Y, CAI J J, ZHANG D Y, et al. Shaping metal-organic framework materials with a honeycomb internal structure [J]. *Chemical Communications*, 2018, 54(30): 3775-3778.
- [85] FERREIRA A F P, SANTOS J C, PLAZA M G, et al. Suitability of Cu-BTC extrudates for propane-propylene separation by adsorption processes [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2011, 167(1): 1-12.
- [86] PLAZA M G, FERREIRA A F P, SANTOS J C, et al. Propane/propylene separation by adsorption using shaped copper trimesate MO [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2012, 157: 101-111.
- [87] JIA Z, LI H B, YU Z X, et al. Densification of MOF-5 synthesized at ambient temperature for methane adsorption [J]. *Materials Letters*, 2011, 65(15/16): 2445-2447.
- [88] PUREWAL J J, LIU D, YANG J, et al. Increased volumetric hydrogen uptake of MOF-5 by powder densification [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2012, 37(3): 2723-2727.
- [89] ZHENG J Y, CUI X L, YANG Q W, et al. Shaping of ultrahigh-loading MOF pellet with a strongly anti-tearing binder for gas separation and storage [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 354: 1075-1082.
- [90] WU K Y, GUO L D, ZHANG Z G, et al. Shaping of gallate-based metal-organic frameworks for adsorption separation of ethylene from acetylene and ethane [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2021, 581: 177-184.
- [91] SONG Y F, KE T, SHEN J, et al. Shaped layered two-dimensional fluorinated metal-organic frameworks for highly efficient acetylene/ethylene separation [J]. *Separation and Purification Technology*, 2023, 323: 124377.