[Article]

doi: 10.3866/PKU.WHXB201411132

www.whxb.pku.edu.cn

金属-有机骨架材料用于去除天然气中H₂S的计算研究

许 红¹ 童敏曼¹ 吴 栋¹ 肖 刚^{2,*} 阳庆元¹ 刘大欢^{1,*} 仲崇立¹(¹北京化工大学化学工程学院, 先进纳微结构材料实验室, 北京 100029; ²中国石油吉林石化公司, 吉林 吉林 132022)

摘要: 众所周知, 天然气作为一种利用效率高的清洁能源, 其需求量正与日俱增. 但天然气中包含的H₂S等有害气体危害人类健康、腐蚀设备、污染环境等. 为解决这一问题, 寻找良好的H₂S吸附剂, 本文采用巨正则系综蒙特卡罗(GCMC)模拟方法, 针对天然气中H₂S/CH₄混合气分离, 对33种具有代表性的稳定金属-有机骨架(MOF)材料进行H₂S选择性和工作容量(变压吸附(PSA)及真空变压吸附(VSA)过程)的筛选. 结果表明, ZIF-80, Zn₂-bpydtc, CAU-1-(OH)₂, CH₃O-MOFa最适用于本体系VSA过程的气体分离; 而后两者最适用于PSA过程的气体分离. 通过分析高选择性和高工作容量材料的结构特征, 发现改性官能基团以及小孔作用的出现是影响选择性的关键因素, 其中—Cl、—OH、—OCH₃基团对H₂S气体的吸附作用力最强. 具有高的工作容量材料的特点是选择性高, 对气体吸附作用力大, 吸附位置多. 基于筛选出的高选择性、高工作容量的稳定MOF材料总结出的强化H₂S选择性及工作容量的一般性规律, 为MOF材料应用于天然气脱硫提供了理论基础.

关键词: H₂S; 金属-有机骨架; 天然气; 筛选; 分离

中图分类号: O641

Computational Study of Metal-Organic Frameworks for Removing H₂S from Natural Gas

XU Hong¹ TONG Min-Man¹ WU Dong¹ XIAO Gang^{2,*} YANG Qing-Yuan¹
LIU Da-Huan^{1,*} ZHONG Chong-Li¹(¹Laboratory of Advanced Nanostructure Materials, School of Chemical Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, P. R. China; ²PetroChina Jilin Petrochemical Company, Jilin 132022, Jilin Province, P. R. China)

Abstract: Natural gas is a highly efficient energy source subject to growing demand. Natural gas contains H₂S, which can harm human health and cause equipment corrosion and environmental pollution. Effective H₂S adsorbents are necessary to overcome these problems. Grand canonical Monte Carlo (GCMC) simulations were performed to study the selectivity and working capacity (pressure swing adsorption (PSA) and vacuum pressure swing adsorption (VSA) processes) of H₂S in 33 kinds of stable metal-organic frameworks (MOFs), with the aim of separating H₂S from H₂S/CH₄ gas mixture. ZIF-80, Zn₂-bpydtc, CAU-1-(OH)₂, and CH₃O-MOFa were suitable materials for the VSA process. CAU-1-(OH)₂ and CH₃O-MOFa were suitable for the PSA process. The structures of materials exhibiting high selectivity and working capacity suggested that appropriate functionality and small pore sizes were important for high selectivity. MOFs with —Cl, —OH, and —OCH₃ functionality exhibited the strongest adsorption. Materials exhibiting high selectivity, strong interaction with H₂S, and large numbers of adsorption sites may have high working capacities. High selectivity and high working capacity stable MOFs were screened and analyzed, to enhance the selectivity and working capacity toward H₂S. This provides a theoretical

Received: August 5, 2014; Revised: November 13, 2014; Published on Web: November 13, 2014.

*Corresponding authors. LIU Da-Huan, Email: liudh@mail.buct.edu.cn; Tel: +86-10-64431705. XIAO Gang, Email: jh_xiaog@petrochina.com.cn; Tel: +86-10-64418935.

The project was supported by the National Key Basic Research Program of China (973) (2013CB733503), National Natural Science Foundation of China (21136001, 21276008, 21276009, 21322603), and Doctoral Program of Higher Education of China (20110010130001).

国家重点基础研究发展规划项目(973) (2013CB733503), 国家自然科学基金(21136001, 21276008, 21276009, 21322603)和教育部博士点基金(20110010130001)资助

basis for separating H_2S from natural gas using MOFs.

Key Words: Hydrogen sulfide; Metal-organic framework; Natural gas; Screen; Separation

1 引言

近年来, 由于其成本低廉、利用效率高、 CO_2 等污染物排放量少,¹ 天然气被认为是重要的替代能源之一, 已成为世界上需求增长率最快的能源. 预计到2020年, 天然气的需求量将超过煤炭.² 基于其形成过程, 天然气中除含有大量 CH_4 外, 还包含一定量的 CO_2 和 H_2S 等酸性气体,^{3,4} 其中 H_2S 的危害最为严重.⁵ 浓度为 $0.0003 \text{ mol} \cdot \text{mol}^{-1}$ 的 H_2S 气体在30 min内会导致人员窒息, 混合气中 H_2S 浓度处于 $10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{mol}^{-1}$ 以下时才能保证其基本使用安全.⁶ 在天然气输送过程中, H_2S 的存在易导致管道等设备腐蚀, 为保证天然气的管道安全运输要求, 需将 H_2S 浓度降到 $4 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{mol}^{-1}$ 以下.⁴ 同时, 从环境保护的角度来讲, 含有高浓度 H_2S 天然气的燃烧将极大地污染大气, 产生酸雨, 危害生态环境. 然而, 即使不同地域的天然气形成环境不同, H_2S 含量基本也在 $10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{mol}^{-1}$ 以上.⁷ 因此, 无论是基于使用安全还是环境保护的角度, 都有必要将 H_2S 从天然气中分离出去, 大幅降低天然气中 H_2S 浓度.

常用的气体分离方法包括吸收和吸附, 其中吸收方法耗能较高且容易导致设备腐蚀.⁸ 相比而言, 多孔材料的吸附具有操作条件温和、设备简单、对环境的影响低等优点, 被认为是一种有前途的可替代方法. 其中, 变压吸附(PSA)是一种高效、节能、操作简单的工业分离净化方法.⁸ 它是在温度一定的条件下变换压力, 通过高压吸附和常压脱附来达到分离气体的目的. 真空变压吸附(VSA)可以被认为是一种特殊的变压吸附过程, 它与PSA的区别在于吸附压力为常压, 脱附压力为真空. 变压(真空)吸附单元操作的核心和难点, 是选择同时具有高选择性和高工作容量的吸附剂. 目前常用的吸附剂有沸石、活性炭、介孔硅、金属-有机骨架(MOF)材料等多孔材料. 其中, MOF材料是由金属离子与有机配体经配位键结合而成的纳米多孔材料, 具有比表面积高、孔大小可调节性、结构多样性、较好的化学稳定性和热稳定性等特点, 是目前化工和材料领域研究的热点之一.⁹⁻¹⁵ MOF材料结构具有特殊性, 在作为吸附剂时与常规吸附剂相比具备优势, 尤其是在气体吸附分离方面: 基于组合化学思想, 很容易在分子

层次上对MOF材料的孔道化学特性和孔尺寸进行设计和精确调控, 进而调控其气体吸附分离等性能.^{12,13} 因此, 研究MOF材料用作天然气中 H_2S 的分离剂在实际工业操作过程中具有重要的意义. 材料的稳定性在工业应用中至关重要, 尤其是热稳定性和化学稳定性, 但某些MOF材料的性能并不够稳定, 比如MOF-5,¹⁴ UiO-67, UiO-68- NH_2 ¹⁵等在水的存在下会导致结构坍塌, 故此类材料不适用于含水的混合气体吸附分离. 而吸附分离过程中常常是在一定的湿度条件下进行的, 所以有必要选取稳定的MOF材料来进行吸附分离. 前人在研究混合气体吸附分离时(尤其是在大规模材料筛选中), 大都没有考虑材料的稳定性, 使材料在应用方面受到了限制. 为克服这一限制, 我们基于大量的MOF材料文献,^{13,14} 选择了33种性能稳定的MOF材料作为研究对象, 确保了材料在实际操作中的可循环使用性. 在研究方法的选择上, 考虑到采用实验方法分离 $\text{H}_2\text{S}/\text{CH}_4$ 混合气体时, 成本较高且耗时较长, 而分子模拟方法可以高效且快速地对大量材料某一性能进行筛选, 节省开支和时间, 并且在新方法的开发上有很大优势, 已经成为材料科学领域中一个强大的研究工具.¹⁶ 因此, 本研究采用分子模拟方法来对MOF材料的 H_2S 吸附分离性能进行筛选.

目前, 已经报道了很多关于天然气中分离 H_2S 的实验工作,^{3,6,17,18} 为我们提供了很多有价值的参考信息. 然而, 这些研究只是针对某一种或者几种沸石和金属-有机骨架材料进行的, 而本工作选择较大的样本数, 筛选 $\text{H}_2\text{S}/\text{CH}_4$ 混合气体中 H_2S 选择性和工作容量高的材料, 可以获得更为准确的性能研究结果.

2 研究模型和方法

2.1 材料结构

作为研究对象的33种稳定MOF材料的结构均以其实验XRD所得的晶体结构为基础, 在提供的数据库基础上, 采用Materials Studio软件¹⁹进行结构搭建并进行部分材料结构性质的计算. 材料包括10种ZIFs: ZIF-3,²⁰ ZIF-8,^{20,21} ZIF-68,²² ZIF-69,²² ZIF-70,²² ZIF-78,²³ ZIF-79,²³ ZIF-80,²³ ZIF-81,²³ ZIF-90²⁴; 6种

UiO-66-Zr 及其改性系列材料: UiO-66-Zr,²⁵ UiO-66-2CH₃,^{26,27} UiO-66-2COOH,⁸ UiO-66-Br,²⁸ UiO-66-NH₂,²⁸ Hydrad-UiO-66-NO₂,²⁸ 7种 MILs: MIL-47(V),²⁹ MIL-68-Al,³⁰ MIL-120,³¹ MIL-140A, B, C, D;³² 以及其它类型水稳定材料: Al(OH)(1,4-NDC),³³ Al-PMOF,³⁴ CAU-10-H,³⁵ CAU-1-(OH)₂,³⁶ Zr-fumarate,³⁷ MOF-525,³⁸ CoNiIm-RHO,³⁹ NOTT-300,⁴⁰ CH₃O-MOFa,⁴¹ Zn₂-bpydtc.⁴² 在化学成分方面, 这些材料涉及 Zn (12种 MOFs)、Al (8种 MOFs)、Zr (12种 MOFs)、Co (1种 MOFs) 四种金属. 从有机配体方面来讲, 包含羧酸类配体, 咪唑类配体, 及其各种官能团改性配体 (—NH₂、—NO₂、—CHO、—CH₃、—Br、—Cl、—COOH、—OCH₃) 和卟啉结构的配体. 本文中选择的这些材料包括多种常见的 MOF 材料, 具有很好的代表性. 材料结构基本参数表见 Supporting Information 中表 S1.

2.2 材料电荷

在分子模拟过程中, 作为主体的 MOF 材料的骨架与作为客体的流体分子之间的相互作用力由范德华力和库仑静电力来描述. 准确描述 MOF 骨架原子的配分电荷才能够准确地描述流体分子在材料内部的吸附、分离等行为. 本实验室开发的 CBAC (connectivity-based atom contribution) 计算方法, 是一种快速估计 MOF 材料电荷的有效手段,⁴³⁻⁴⁷ 由此方法建立的 CBAC 电荷库已经被成功应用于 MOF 材料吸附选择性能的模拟计算中.⁴⁸⁻⁵⁰ 本文中材料的骨架电荷均取自 CBAC 数据库.⁵¹⁻⁵³ 对于 CBAC 库中未包含的 CAU-1-(OH)₂ 中的 O3 和 C5 的电荷, 采用量子化学计算得到, 所用的金属簇、原子标号图和电荷表见 Supporting Information 中图 S1 和表 S2. 电荷计算方法采用密度泛函理论(DFT)方法. 所有的计算由 Gaussian 03 软件⁵⁴完成. 在计算过程中, 应用非限制性的 B3LYP 泛函理论, 采用 ChelpG 的方法得到材料中骨架原子的电荷分布.⁵¹ 在此过程中, 对金属原子采用 LANL2DZ 的基组, 而对其它原子采用 6-31+G* 的基组.

2.3 力场参数

在模拟过程中, 对于流体分子, CH₄ 分子被视为无电荷的单一作用点, 使用的力场为 TraPPE 力场, 由 Lennard-Jones (L-J) 势能模型描述.⁵⁵ 将 H₂S 分子视为三点模型, 用 Kamath 等⁵⁶ 开发的 Kamathpotoff 力场描述. S 原子是 H₂S 分子唯一的 L-J 相互作用点, 局部电荷分布在各个原子上. H—S 键长为

0.134 nm, H—S—H 角度为 92.5°. 材料与气体之间的相互作用由 L-J 势能模型来描述, MOF 骨架原子所采用的力场均为 Dreiding 力场,⁵⁷ 力场参数见表 1. 对于 Dreiding 力场缺失的原子类型, 如 V、Cu、Zr 等, 其力场参数从 UFF 力场⁵⁸ 中获得. 上述客体分子模型和 Dreiding 力场已经被广泛用于 MOF 材料的包括 H₂S/CH₄ 在内的气体吸附分离.³⁰

2.4 模拟方法

在模拟方法上, 本文采用常用的巨正则蒙特卡罗 (GCMC) 模拟方法来计算混合气体的吸附选择性. 模拟温度为 303 K. H₂S/CH₄ 混合气中 H₂S 浓度为 10⁻³ mol·mol⁻¹. 采用压力为 0.01–1 MPa. PSA 过程的吸附压力为 1 MPa, 脱附压力为 0.1 MPa; VSA 过程的吸附压力为 0.1 MPa, 脱附压力为 0.01 MPa. 所有的 MOF 材料骨架均被视为刚性. L-J 相互作用参数的截断半径为 1.4 nm, 长程静电力作用均采用以此为边界条件的 Ewald 加和法进行处理. 在模拟过程中, 模拟盒子所包含的晶胞的数目因 MOF 材料种类不同而不同, 范围变化从 1×1×1 到 8×8×8, 以保证计算效率和模拟的准确性. 对每一个状态点, GCMC 模拟均运行 1×10⁷ 步来保证体系平衡, 然后运行 1×10⁷ 步来统计所需的热力学性质. 另外, 某些 MOF 材料中具有客体分子 (CH₄ 和 H₂S) 不能进入的 GME 和 HPR 类型⁵⁹ 的孔道, 如 ZIF-68、ZIF-69、ZIF-70、ZIF-78、ZIF-79、ZIF-80、ZIF-81, 因此, 我们在分子模拟过程中采用了堵孔策略, 即以 GME 和 HPR 的孔中心为球心, 取适宜的球半径将孔道堵塞, 以保证模拟的准确性. 这种堵孔策略已经广泛应用于沸石和 MOF 材料领域的气体吸附分离,^{44,60} 包括本组以前的研究工作.³⁰

组分 A 对组分 B 的选择性 (S) 用公式 $S=(x_A/x_B)/$

表 1 本文中 H₂S、CH₄ 和 MOFs 的 L-J 势能参数
Table 1 Lennard-Jones (L-J) potential parameters for H₂S, CH₄, and MOFs used in this work

Species	(ϵ/k_B)/K	σ /nm	Atom	(ϵ/k_B)/K	σ /nm
CH ₄	148.000	0.373	V ^a	8.05	0.2800
H ₂ S_S	232.000	0.372	Co ^a	7.045	0.2559
H	7.649	0.2846	Cu ^a	2.516	0.3114
C	47.859	0.3473	Zn	27.680	0.4045
N	38.951	0.3263	Br	186.200	0.3519
O	48.161	0.3033	Al	0.000	0.3911
Cl	142.561	0.3519	Zr ^a	34.724	0.2783

^ataken from the UFF force field⁵⁸, (they are missed in the Dreiding force field). ϵ/k_B : well depth parameter in L-J pairwise potential function; σ : collision diameter used in L-J function

(y_B/y_A) 计算. x_A 和 x_B 分别代表体相中组分 A 和组分 B 的摩尔百分数, 本文中 x_A/x_B 即某压力下被 MOF 材料所吸附的 H_2S 与 CH_4 的摩尔比; y_A 和 y_B 分别代表组分 A 和组分 B 在吸附相中的摩尔百分数, 本文中 y_B/y_A 即 CH_4 与 H_2S 的初始摩尔比. 材料的工作容量是指: 单位质量的 MOF 材料在吸附与脱附压力下对目标气体 H_2S 的吸附量之差.

3 结果与讨论

3.1 力场验证

力场的可靠性在分子模拟中非常重要, 因此, 本文对 H_2S 和 CH_4 的模型和力场进行了验证. 从图 1 的 H_2S 和 CH_4 的吸附等温线中可以看出, H_2S 和 CH_4 的吸附量模拟值均与已有的实验值^{3,28,30,61,62} 吻合, 表明本工作所用力场以及模拟方法是可靠的.

图 1(a1, a3) 低压区模拟值偏高的原因, 可能是由于通过实验得到的材料本身存在活化不够好或者晶体缺陷等问题, 并不是完美晶体, 而模拟是针对完美晶体进行预测, 所以产生一定的误差. 这个误差是在可接受范围内的.^{28,63,64}

3.2 材料的选择性

材料对气体的选择性是 PSA 及 VSA 过程有效分离气体的关键. 一般情况下, 选择性会受到操作压力的影响, 因此, 本文针对天然气中 H_2S/CH_4 混合气分离, 计算了混合气体在 0.01–1 MPa 时的选择性, 研究此时选择性与操作压力的关系. 总体上, 选择性随着压力的变化趋势基本可以分为两种, 一种是随着压力升高呈下降然后趋于平缓的趋势, 如

ZIF-80(图 2(a1)); 另外一种随着压力升高呈先上升然后基本平缓的趋势, 如 UiO-66-2COOH(图 2(a2)). 为了清晰起见, 此处只给出典型材料的选择性–压力关系图, 其余材料数据见 Supporting Information 中图 S2. 由图 2(a1) 可以看出, 低压下 ZIF-80 具有很高的选择性, 但随着压力的升高, 选择性迅速下降, 这种现象的产生是由于 H_2S 吸附热和 CH_4 吸附热之差的下降. 对比图 1(a) 与图 1(b) 可知, 材料选择性随压力的变化趋势与两种气体的吸附热差值变化一致: 吸附热增加, 材料的吸附分离能力随之变大; 反之, 吸附分离能力下降. 这种吸附热和选择性的关系与在其他气体吸附分离中类似.^{64–66} 从吸附的角度来说, ZIF-80 选择性迅速下降是由于 H_2S 吸附量的增加速度远低于 CH_4 吸附量的增加速度. MOF 材料分离混合气时的作用力包括静电力和范德华力, H_2S 有很强的偶极矩, 而 CH_4 没有偶极矩. 因此, H_2S 既有范德华作用, 也存在静电作用; 而 CH_4 分子只有范德华作用比较明显. 低压时, 静电力作用占主导地位, 基团对 H_2S 的静电作用使材料吸附了大量的 H_2S 气体(0.1 MPa 下的质心分布图见图 3(a)). 当压力升高时, H_2S 吸附量趋于饱和, 客体分子聚集在功能基团周围, 并使静电力的影响逐渐下降, 压力的作用逐渐增强. 由于 CH_4 与 H_2S 的分子体积相近, 分子体积对吸附量的影响差异很小, 而 CH_4 在混合气中所占比例很大(0.999), 故在压力的推动作用下, 材料开始大量吸附 CH_4 气体, 使得 CH_4 吸附量的增长速度要比 H_2S 气体快很多, 从而导致 ZIF-80 的选择性在低压阶段下降非常剧烈. 待压力升高

图 1 H_2S 和 CH_4 的吸附等温线

Fig.1 Adsorption isotherms of H_2S and CH_4

(a) adsorption isotherms of H_2S , (b) adsorption isotherms of CH_4

图2 ZIF-80、UiO-66-2COOH选择性(a1, a2)和吸附热差(b1, b2)图

Fig.2 Selectivity (a1, a2) and adsorption enthalpy (b1, b2) curves of ZIF-80 and UiO-66-2COOH

到一定程度后, CH₄的吸附量也趋于饱和, 于是随着压力的继续升高, 选择性下降程度逐渐减小, 曲线开始趋于平缓. 图4为ZIF-80材料CH₄与H₂S吸附量随压力变化曲线. 由图可以看到, 低压时H₂S吸附量较高, 压力升高后CH₄吸附量迅速增加.

为验证基团静电力对极性分子的重要作用, 我们将ZIF-80中的—Cl替换成—H, 在其它模拟条件不变的情况下重新计算材料的选择性, 结果表明, 替换之后材料的选择性远低于ZIF-80 (前后两种材料的选择性对比、ZIF-80的结构图和前后电荷对比表见 Supporting Information 中图 S3、图 S4 和表 S3). 类似地, 对比 ZIF-68 和 ZIF-69 的结构和选择性关系时可以发现(两材料选择性见 Supporting Information 中图 S2(a)), ZIF-69 的结构只是将 ZIF-68 结构中某位置的—H 替换成为—Cl, 此时 ZIF-69 的选择性也明显高于 ZIF-68. 由此可见, 基团改性的确对于提高材料选择性具有重要作用, 同时说明—Cl 基团对 H₂S 这种极性分子的静电作用可以提高材料对于 H₂S/CH₄ 混合气体中 H₂S 的选择性. UiO-66-2COOH 的选择性先上升再趋于平缓, 低压下其 H₂S 吸附量随着压力的增加速度比 CH₄ 快, 压力升高到一定程度后, 两种气体的吸附量均趋于饱和, 于是选择性

随压力的升高基本不发生改变.

计算得到 33 种稳定材料的选择性后, 我们从中筛选出一部分选择性高的材料. 图 5 中列出的是 0.1 和 1 MPa 下筛选出的选择性最高的十种材料; 并通过质心分布图(图 3)对它们的结构特点进行分析. 由图 5 可知, 选择性较高的材料中包括三种 ZIFs: ZIF-78, 79, 80. 它们的吸附位置均环绕在官能团周围, 形成一个圆形. 以 ZIF-80 为例, 如图 3(a)所示, H₂S 基本全部被吸附在—Cl 基团周围. 由 CAU-1-(OH)₂ 质心分布图可知, 被吸附的 H₂S 分子排列于两—OH 的中间位置, 形成一条直线, 与金属 Al 基本在同一平面上, 如图 3(b)所示. CAU-1-(OH)₂ 含有一—OH 和一—CH₃ 两种基团, 故分析是一—OH 和一—CH₃ 两种基团的共同作用使 CAU-1-(OH)₂ 选择性较高. 为了确定哪种基团吸附作用更强, 我们作出了材料的不同种类原子之间的径向分布函数图(RDF, 见 Supporting Information 中图 S5), 发现 H₂S 距—OH 基团的距离小于距—CH₃ 基团距离. 因此, CAU-1-(OH)₂ 中的一—OH 基团是吸附 H₂S 时起主要作用的基团, —OH 对 H₂S 的吸附作用比—CH₃ 更强. CH₃O-MOFa 吸附位置均围绕于甲氧基基团周围, 如图 3(c)所示. 将材料中—OCH₃ 基团替换为—H 后, 选择性明显降低

图3 MOF材料在0.1 MPa下吸附H₂S的质心分布图

Fig.3 Probability distributions of mass center for MOFs with adsorbed H₂S at 0.1 MPa

(a) ZIF-80; (b) CAU-1-(OH)₂; (c) CH₃O-MOFa; (d) Al-PMOF. $\Delta n(r)$: number of adsorbed guest molecule per nm³, the gradient density for adsorbed guest molecule

(前后选择性对比见 Supporting Information 中图 S6), 故 -OCH₃ 基团改性可以明显提高材料对 H₂S 气体的选择性. 官能团的加入使材料孔体积有所减小, 但根据质心分布图中的吸附位置, 可以确定提高选择性更重要的原因是一 OCH₃ 对 H₂S 的强吸附作用. Al-PMOF 吸附位置基本在两卟啉平面中间 (夹层吸附), 如图 3(d) 所示. 图 5 中其它材料的质心

分布图见 Supporting Information 中图 S7.

综上, 除材料本身结构特征之外, 官能团以及小孔效应是影响选择性的关键因素. 材料基本拓扑结构相同时, 能够更直观地看出官能团和孔尺寸的影响. 因此, 我们进一步分析了 UiO-66 系列和具有相同拓扑结构的 ZIFs 的选择性.

由 UiO-66 系列的选择性可以看出官能团影响的重要性. 官能团的加入使材料对客体分子的作用力增强, 同时也缩小了孔体积. 如图 6(a) 所示, 改性材料 UiO-66-Zr-X_n (X_n = -2COOH, -2CH₃, -NO₂, -NH₂, -Br) 的选择性均高于 UiO-66-Zr 的选择性. 其中 UiO-66-2COOH 选择性居于首位. 材料所含官能团极性顺序为: -COOH > -NO₂ > -NH₂ > -Br > -CH₃, 由此可见, 材料选择性顺序与官能团极性顺序基本相同 (-CH₃ 除外). -CH₃ 的特殊性可能是由于两个 -CH₃ 基团占用了较多的材料空隙, 使孔径缩小较多, 于是选择性偏高. 材料孔径大小顺序为: UiO-66-2COOH < UiO-66-2CH₃ < UiO-66-NO₂ ≈ UiO-66-NH₂ < UiO-66-Br < UiO-66-Zr, 与选择性顺序恰好相反. 本组以前的研究工作²⁸中也研究了 UiO-66-Zr

图4 ZIF-80材料的CH₄与H₂S吸附量

Fig.4 Adsorption capacities of CH₄ and H₂S for ZIF-80 material

图5 (a) 0.1 MPa和(b) 1 MPa下选择性(S)最高的十种MOF材料

Fig.5 The top 10 MOFs screened based on selectivity (S) at (a) 0.1 MPa and (b) 1 MPa

改性材料对CO₂/CH₄混合气体的吸附选择性,其结果也是一COOH改性的选择性最高。图6(b)中ZIFs具有相同的拓扑结构,只是官能团有所差异。ZIF-78吸附孔中携带的是-NO₂基团, ZIF-79为-CH₃, ZIF-81为-Br, ZIF-69为-Cl, ZIF-68没有特殊官能团。此时选择性大小顺序为: ZIF-78(-NO₂)>ZIF-79(-CH₃)>ZIF-81(-Br)≈ZIF-69(-Cl)>ZIF-68。基本与材料所带官能团极性强弱顺序相同: -NO₂>-Br≈-Cl>-CH₃>-H(-CH₃除外);但与材料孔径⁶⁶大小顺序相反: ZIF-78<ZIF-79<ZIF-81≈ZIF-69<ZIF-68。因此,在具有相似拓扑结构的系列材料中,官能团改性和孔径是影响材料选择性的主要因素:官能团极性越强,材料孔径越小,选择性越高。

表2给出了本文材料选择性与文献中研究分离H₂S/CH₄混合气体中H₂S材料选择性的对比。其中, ZIF-80和CAU-1-(OH)₂是本研究中选用的MOF材料, Si-CHA、NaY、NC100AC是文献中的沸石材料(Si-CHA的选择性是理想选择性,没有给出H₂S的具体浓度)。通过表2的对比表明, ZIF-80和CAU-1-

图6 0.1 MPa下拓扑结构相同MOFs的选择性对比
Fig.6 Selectivity comparison of MOFs with same topology structures at 0.1 MPa

(a) UiO-66 series; (b) ZIFs

(OH)₂在分离H₂S/CH₄混合气体中H₂S时的选择性较文献中沸石材料有明显的优势。

3.3 工作容量

在实际应用中,材料除了应具有稳定的性能和优良的选择性,还需要具备较大的处理量和良好的再生性能。工作容量正是反映材料处理量大小和可再生性能优劣的性能参数。因此,本研究在基于选择性对稳定材料进行筛选之后,又分别基于VSA、PSA两种过程的工作容量对材料进行了筛选。工作容量由吸附和脱附两个压力下的吸附量相减得到,单一压力下的吸附量大不能代表材料的工作容量。

表2 本文中MOFs与文献中沸石选择性对比
Table 2 Selectivity comparison of the MOFs used in this work and zeolites in the literature

Material	T/K	p/MPa	C _{H₂S} /(mol·mol ⁻¹)	S(H ₂ S/CH ₄)
Si-CHA ^a	298	≈0.1	—	6.15 ^a
NaY ⁶	298	≈0.1	10 ⁻³	235
NC100AC ¹⁸	298	≈1	10 ⁻³	75
ZIF-80 (this work)	303	0.1	10 ⁻³	848.34
ZIF-80 (this work)	303	1	10 ⁻³	247.56
CAU-1-(OH) ₂ (this work)	303	1	10 ⁻³	244.47

^a ideal selectivity

高, 只有吸附和脱附的吸附量差值大时, 材料才具备高工作容量. 吸附量在低压时主要受作用力的影响, 高压时则主要受孔体积的制约, 有特殊官能团的材料, 对 H_2S 有更强的吸附作用, 故而低压下吸附量更高. 因此, 作用力和孔体积作为影响吸附量的关键因素, 间接地影响着材料的工作容量.

图 7 中给出了 VSA 和 PSA 两种过程下工作容量最高的十种材料. 与图 4 对比可知, 0.1 MPa 和 1 MPa 下选择性最高的 10 种材料, 工作容量基本也最高 (除 $\text{ZIF-79}_{0.1 \text{ MPa}/1 \text{ MPa}}$ 、 $\text{MOF-525}_{0.1 \text{ MPa}}$ 和 $\text{UiO-66-Br}_{1 \text{ MPa}}$), 但相对大小有所变化. 其中, 最适用于 VSA 过程气体分离的材料有 ZIF-80 、 $\text{Zn}_2\text{-bpydtc}$ 、 CAU-1-(OH)_2 、 $\text{CH}_3\text{O-MOFa}$ 等, 最适用于 PSA 过程气体分离的材料有 $\text{CH}_3\text{O-MOFa}$ 和 CAU-1-(OH)_2 等. VSA 过程中, ZIF-80 的选择性非常高, 工作容量也最高, 但它在 PSA 过程的工作容量并不占优势 (见图 7). 这是由于压力升高时, ZIF-80 的吸附位趋于饱和, H_2S 气体的吸附量增加得很少, 导致其 1 MPa 下工作容量

比 0.1 MPa 时提高较少, 于是 PSA 过程的工作容量不高. 由此可见, 像 ZIF-80 这种选择性随着压力发生骤降, 高压下吸附位置趋于饱和的材料, 更适用于 VSA 过程的 H_2S 吸附. CAU-1-(OH)_2 、 $\text{CH}_3\text{O-MOFa}$ 、 UiO-66-2COOH 、 MIL-47(V) 这些材料在压力升高时, H_2S 的选择性也升高, 压力升高时可供吸附的位置多, 对 H_2S 的吸附量增加较多, 工作容量必然上升较快, 它们在 PSA 过程的工作容量较 VSA 过程增加的就比较明显. 故当材料的选择性随着压力升高而升高时, 材料在 PSA 过程的工作容量比较高. 总之, 单纯选择性高的材料工作容量不一定高, 还需要考虑选择性随压力变化的趋势. 工作容量高的材料具有的特点是, 材料对气体的吸附作用力大、吸附位置多, 压力升高时, 对目标气体选择性呈上升趋势, 吸附量增加明显.

4 结 论

本文研究了 33 种具有代表性的稳定 MOF 材料对 $\text{H}_2\text{S}/\text{CH}_4$ 混合体系的分离性质. 结果表明, 官能团改性和小孔作用的出现是提高选择性的关键. 材料各基团中 $-\text{Cl}$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{OCH}_3$ 基团对 H_2S 气体的吸附作用力最强, 在今后实际吸附分离 H_2S 气体时, 可以尝试选择带有这几种官能团且孔尺寸比较小的材料. 选择性高, 对气体吸附作用力大, 吸附位置多的材料工作容量一般比较高. 单纯选择性高的材料工作容量不一定高, 如 PSA 过程的 ZIF-80 . 此外, 通过计算筛选出最适用于 VSA 过程气体分离的材料有 ZIF-80 、 $\text{Zn}_2\text{-bpydtc}$ 、 CAU-1-(OH)_2 、 $\text{CH}_3\text{O-MOFa}$ 等; 最适用于 PSA 过程气体分离的材料为 $\text{CH}_3\text{O-MOFa}$ 和 CAU-1-(OH)_2 等. 这些结论对于今后研究从 $\text{H}_2\text{S}/\text{CH}_4$ 混合气体分离 H_2S 有一定的指导意义, 为 MOF 材料应用于天然气脱硫提供了一定理论依据.

Supporting Information: Material structure parameters; the cluster of CAU-1-(OH)_2 and the structure of CAU-1-(OH)_2 ; atomic partial charges of CAU-1-(OH)_2 ; selectivity of MOFs; selectivity comparison of ZIF-80 and its modified material; structure of ZIF-80 ; atomic partial charge comparison of ZIF-80 and its modified material; the RDF of CAU-1-(OH)_2 ; selectivity comparison of $\text{CH}_3\text{O-MOFa}$ and its modified material; mass center distribution map of H_2S are included. This information is available free of charge via the internet at <http://www.whxb.pku.edu.cn>.

图 7 VSA (a)和 PSA (b)过程中工作容量最高的十种 MOF 材料

Fig.7 The top 10 MOFs based on the highest working capacity in VSA (a) and PSA (b) processes

References

- (1) Shahbaz, M.; Lean, H. H.; Farooq, A. *Renew. Sust. Energ. Rev.* **2013**, *18*, 87. doi: 10.1016/j.rser.2012.09.029
- (2) Tagliabue, M.; Farrusseng, D.; Valencia, S.; Aguado, S.; Ravon, U.; Rizzo, C.; Corma, A.; Mirodatos, C. *Chem. Eng. J.* **2009**, *155*, 553. doi: 10.1016/j.cej.2009.09.010
- (3) Vaesen, S.; Guillerm, V.; Yang, Q. Y.; Wiersum, A. D.; Marszałek, B.; Gil, B.; Vimont, A.; Daturi, T.; Llewellyn, P. L.; Serre, C.; Maurin, G.; Weireld, G. D. *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 10082. doi: 10.1039/c3cc45828h
- (4) Belmabkhout, Y.; Heymans, N.; Weireld, G. D.; Sayari, A. *Energy & Fuels* **2011**, *25*, 1310. doi: 10.1021/ef1015704
- (5) Guidotti, T. L. *Occupational Medicine-Oxford* **1996**, *46*, 367. doi: 10.1093/occmed/46.5.367
- (6) Cosoli, P.; Ferrone, M.; Priol, S.; Fermeglia, M. *Chem. Eng. J.* **2008**, *145*, 86. doi: 10.1016/j.cej.2008.07.034
- (7) Bhide, B. D.; Voskericyan, A.; Stern, S. A. *J. Membr. Sci.* **1998**, *140*, 27. doi: 10.1016/S0376-7388(97)00257-3
- (8) Yang, Q. Y.; Vaesen, S.; Ragon, F.; Wiersum, A. D.; Wu, D.; Lago, A.; Devic, T.; Martineau, C.; Taulelle, F.; Llewellyn, P. L.; Jobic, H.; Zhong, C. L.; Serre, C.; Weireld, G. D.; Maurin, G. *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 10506. doi: 10.1002/ange.201302682
- (9) An, X. H.; Liu, D. H.; Zhong, C. L. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2011**, *27*, 553. [安晓辉, 刘大欢, 仲崇立. 物理化学学报, **2011**, *27*, 553.] doi: 10.3866/PKU.WHXB20110319
- (10) Mu, W.; Liu, D. H.; Yang, Q. Y.; Zhong, C. L. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2010**, *26*, 1657. [穆 犇, 刘大欢, 阳庆元, 仲崇立. 物理化学学报, **2010**, *26*, 1657.] doi: 10.3866/PKU.WHXB20100616
- (11) Zhong, C. L.; Liu, D. H.; Yang, Q. Y. *The Structure-Activity Relationship and Design of Metal-Organic Frameworks*; Science Press: Beijing, 2013; pp 1-3. [仲崇立, 刘大欢, 阳庆元. 金属-有机骨架材料的构效关系及设计. 北京: 科学出版社, 2013: 1-3.]
- (12) Lu, Z.; Xing, H.; Sun, R.; Bai, J.; Zheng, B.; Li, Y. *Cryst. Growth Des.* **2012**, *12*, 1081. doi: 10.1021/cg201594p
- (13) Zhai, F.; Zheng, Q.; Chen, Z. *CrystEngComm* **2013**, *15*, 2040. doi: 10.1039/c2ce26701b
- (14) Yang, J.; Grzech, A.; Mulder, F. M.; Dingemans, T. J. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 5244. doi: 10.1039/c1cc11054c
- (15) Schaate, A.; Roy, P.; Godt, A.; Lippke, J.; Waltz, F.; Wiebcke, M.; Behrens, P. *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 6643. doi: 10.1002/chem.v17.24
- (16) Ma, Q. T.; Xiao, Y. L.; Tong, M. M.; Li, Z. J.; Yang, Q. Y.; Liu, D. H.; Zhong, C. L. *Scientia Sinica Chimica* **2014**, *44* (6), 812. [麻沁甜, 肖远龙, 童敏曼, 李正杰, 阳庆元, 刘大欢, 仲崇立. 中国科学: 化学, **2014**, *44* (6), 812.]
- (17) Maghsoudi, H.; Soltanieh, M.; Bozorgzadeh, H.; Mohamadalizadeh, A. *Adsorption* **2013**, *19*, 1045. doi: 10.1007/s10450-013-9528-1
- (18) Hamon, L.; Frère, M.; Weireld, G. *Adsorption* **2008**, *14*, 493. doi: 10.1007/s10450-008-9113-1
- (19) *Accelrys, Materials studio*, Version 3.0; Accelrys Software Inc: San Diego, 2003.
- (20) Park, K. S.; Ni, Z.; Cote, A. P.; Choi, J. Y.; Huang, R.; Uribe-Romo, F. J.; Chae, H. K.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2006**, *103*, 10186. doi: 10.1073/pnas.0602439103
- (21) Shi, Q.; Chen, Z. F.; Song, Z. W.; Li, J. P.; Dong, J. X. *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 698. doi: 10.1002/ange.v123.3
- (22) Banerjee, R.; Phan, A.; Wang, B.; Knobler, C.; Furukawa, H.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M. *Science* **2008**, *319*, 939.
- (23) Banerjee, R.; Furukawa, H.; Britt, D.; Knobler, C.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 3875. doi: 10.1021/ja809459e
- (24) Morris, W.; Doonan, C. J.; Furukawa, H.; Banerjee, R.; Yaghi, O. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 12626. doi: 10.1021/ja805222x
- (25) Cavka, J. H.; Jakobsen, S.; Olsbye, U.; Guillou, N.; Lamberti, C.; Bordiga, S.; Lillerud, K. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 13850. doi: 10.1021/ja8057953
- (26) Huang, Y.; Qin, W.; Li, Z.; Li, Y. *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 9283. doi: 10.1039/c2dt30950e
- (27) Jasuja, H.; Walton, K. S. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 7062. doi: 10.1021/jp311857e
- (28) Yang, Q. Y.; Wiersum, A. D.; Llewellyn, P. L.; Guillerm, V.; Serre, C.; Maurin, G. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 9603. doi: 10.1039/c1cc13543k
- (29) Barthelet, K.; Marrot, J.; Riou, D.; Férey, G. *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 291.
- (30) Yang, Q. Y.; Vaesen, S.; Vishnuvarthan, M.; Ragon, F.; Serre, C.; Vimont, A.; Daturi, M.; De Weireld, G.; Maurin, G. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 10210. doi: 10.1039/c2jm15609a
- (31) Volkringer, C.; Loiseau, T.; Haouas, M.; Taulelle, F.; Popov, D.; Burghammer, M.; Riekel, C.; Zlotea, C.; Cuevas, F.; Latroche, M.; Phanon, D.; Knofel, C.; Llewellyn, P. L.; Férey, G. *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 5783. doi: 10.1021/cm9023106
- (32) Guillerm, V.; Ragon, F.; Dan-Hardi, M.; Devic, T.; Vishnuvarthan, M.; Campo, B.; Vimont, A.; Clet, G.; Yang, Q.; Maurin, G.; Férey, G.; Vittadini, A.; Gross, S.; Serre, C. *Angew. Chem. Int. Edit.* **2012**, *51*, 9267. doi: 10.1002/anie.201204806
- (33) Comotti, A.; Bracco, S.; Sozzani, P.; Horike, S.; Matsuda, R.; Chen, J.; Takata, M.; Kubota, Y.; Kitagawa, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 13664. doi: 10.1021/ja802589u
- (34) Fateeva, A.; Chater, P. A.; Ireland, C. P.; Tahir, A. A.; Khimyak, Y. Z.; Wiper, P. V.; Darwent, G. R.; Rosseinsky, M. G. *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 7558. doi: 10.1002/ange.v124.30
- (35) Reinsch, H.; van der Veen, M. A.; Gil, B.; Marszałek, B.; Verbiest, T.; de Vos, D.; Stock, N. *Chem. Mater.* **2013**, *25*, 17. doi: 10.1021/cm3025445
- (36) Ahnfeldt, T.; Guillou, N.; Gunzelmann, D.; Margiolaki, I.; Loiseau, T.; Férey, G.; Senker, J.; Stock, N. *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 5265. doi: 10.1002/ange.v121.28

- (37) Wißmann, G.; Schaate, A.; Lilienthal, S.; Bremer, I.; Schneider, A. M.; Behrens, P. *Microporous Mesoporous Mat.* **2012**, *152*, 64. doi: 10.1016/j.micromeso.2011.12.010
- (38) Morris, W.; Voloskiy, B.; Demir, S.; Gándara, F.; McGrier, P. L.; Furukawa, H.; Cascio, D.; Stoddart, J. F.; Yaghi, O. M. *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 6443.
- (39) Biswal, B. P.; Panda, T.; Banerjee, R. *Chem. Commun.* **2012**, 11868.
- (40) Yang, S.; Sun, J.; Ramirez-Cuesta, A. J.; Callear, S. K.; David, W. I. F.; Anderson, D. P.; Newby, R.; Blake, A. J.; Parker, J. E.; Tang, C. C.; Schröder, M. *Nat. Chem.* **2012**, *4*, 887. doi: 10.1038/nchem.1457
- (41) Weston, M. H.; Delaquil, A. A.; Sarjeant, A. A.; Farha, O. K.; Hupp, J. T.; Nguyen, S. T. *Cryst. Growth Des.* **2013**, *13*, 2938. doi: 10.1021/cg400342m
- (42) Lin, X.; Blake, A. J.; Wilson, C.; Sun, X. Z.; Champness, N. R.; George, M. W.; Hubberstey, P.; Mokaya, R.; Schröder, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 10745. doi: 10.1021/ja060946u
- (43) Meek, S. T.; Greathouse, J. A.; Allendorf, M. D. *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 249. doi: 10.1002/adma.201002854
- (44) Krishna, R.; van Baten, J. M. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 10593. doi: 10.1039/c1cp20282k
- (45) Li, J.; Ma, Y.; McCarthy, M. C.; Sculley, J.; Yu, J.; Jeong, H.; Balbuena, P. B.; Zhou, H. *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255*, 1791. doi: 10.1016/j.ccr.2011.02.012
- (46) Wilmer, C. E.; Leaf, M.; Lee, C. Y.; Farha, O. K.; Hauser, B. G.; Hupp, J. T.; Snurr, R. Q. *Nature Chemistry* **2011**, *4*, 83.
- (47) Yang, Q. Y.; Liu, D. H.; Zhong, C. L.; Li, J. R. *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 8261.
- (48) Keskin, S. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 800. doi: 10.1021/jp109743e
- (49) Krishna, R.; van Baten, J. M. *Langmuir* **2010**, *26*, 10854. doi: 10.1021/la100737c
- (50) Lin, L.; Berger, A. H.; Martin, R. L.; Kim, J.; Swisher, J. A.; Jariwala, K.; Rycroft, C. H.; Bhowan, A. S.; Deem, M. W.; Haranczyk, M.; Smit, B. *Nature Materials* **2012**, *11*, 633. doi: 10.1038/nmat3336
- (51) Xu, Q.; Zhong, C. L. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 5035.
- (52) Zheng, C. C.; Zhong, C. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 9945. doi: 10.1021/jp102409a
- (53) Xiao, Y. L.; Yang, Q. Y.; Liu, D. H.; Zhong, C. L. *CrystEngComm* **2013**, *15*, 9588. doi: 10.1039/c3ce41081a
- (54) Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; *et al.* *Gaussian 03*, Revision D.01; Gaussian Inc.: Wallingford, CT, 2004.
- (55) Martin, M. G.; Siepmann, J. I. *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 2569. doi: 10.1021/jp972543+
- (56) Kamath, G.; Lubna, N.; Potoff, J. J. *J. Phys. Chem.* **2005**, *123*, 124505. doi: 10.1063/1.2049278
- (57) Mayo, S. L.; Olafson, B. D.; Goddard, W. A., II, *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 8897. doi: 10.1021/j100389a010
- (58) Rappe, A. K.; Casewit, C. J.; Colwell, K. S.; Goddard, W. A.; Skiff, W. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10024. doi: 10.1021/ja00051a040
- (59) Babarao, R.; Dai, S.; Jiang, D. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 8126.
- (60) Krishna, R.; van Baten, J. M. *Langmuir* **2010**, *26*, 2975. doi: 10.1021/la9041875
- (61) Hamon, L.; Serre, C.; Devic, T.; Loiseau, T.; Millange, F.; Férey, G.; Weireld, G. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 8775. doi: 10.1021/ja901587t
- (62) Meng, Z. S.; Lu, R. F.; Rao, D. W.; Kan, E. J.; Xiao, C. Y.; Deng, K. M. *Int. J. Hydrog. Energy* **2013**, *38*, 9811. doi: 10.1016/j.ijhydene.2013.05.140
- (63) Nilton, R., Jr.; Herve, J.; Aziz, G.; Fabrice, S.; Guillaume, M.; Sandrine, B.; Philip, L. L.; Thomas, D.; Christian, S.; Gerard, F. *Angew. Chem. Int. Edit.* **2008**, *47*, 6611. doi: 10.1002/anie.v47:35
- (64) Zhang, W. J.; Huang, H. L.; Zhong, C. L.; Liu, D. H. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 2317. doi: 10.1039/c2cp23839j
- (65) Wang, S. Y.; Yang, Q. Y.; Zhong, C. L. *Sep. Purif. Technol.* **2008**, *60*, 30. doi: 10.1016/j.seppur.2007.07.050
- (66) Wu, D.; Wang, C. C. *AIChE* **2011**, *58*, 2078.

金属-有机骨架材料用于去除天然气中 H₂S 的计算研究

许 红¹ 童敏曼¹ 吴 栋¹ 肖 刚^{2,*} 阳庆元¹
刘大欢^{1,*} 仲崇立¹

(¹北京化工大学化学工程学院,先进纳微结构材料实验室,北京 100029; ²中国石油吉林石化公司,吉林 132022)

Computational Study of Metal-Organic Frameworks for Removing H₂S from Natural Gas

XU Hong¹ TONG Min-Man¹ WU Dong¹ XIAO Gang^{2,*} YANG Qing-Yuan¹
LIU Da-Huan^{1,*} ZHONG Chong-Li¹

(¹Laboratory of Advanced Nanostructure Materials, School of Chemical Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, P. R. China; ²PetroChina Jilin Petrochemical Company, Jilin 132022, Jilin Province, P. R. China)

*Corresponding authors. LIU Da-Huan, Email: liudh@mail.buct.edu.cn; Tel: +86-10-64431705. XIAO Gang, Email: jh_xiaog@petrochina.com.cn; Tel: +86-10-64418935.

1. MOF 材料基本参数表

表 S1 是 33 种 MOF 材料的基本结构参数表. 表中列出了各稳定 MOF 材料的晶胞边长、角度, 孔隙率, 自由体积以及材料的比表面积.

表 S1 材料结构基本参数表

Table S1 Material structure parameters

MO F ID	Name of MOF	Unit cell/nm ^a			Cell angle/(°) ^a			ϕ^b	V_{free}^b	S_{acc}^b
		<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	α	β	γ		(cm ³ ·g ⁻¹)	(m ² ·g ⁻¹)
1	ZIF-3 ¹	1.897	1.897	1.674	9	9	90	0.55	0.63	1794.4
2	ZIF-68 ²	2.664	2.664	1.848	9	9	120	0.44	0.45	697.35
3	ZIF-69 ²	2.608	2.608	1.940	9	9	120	0.43	0.38	631.44
4	ZIF-70 ²	2.713	2.713	1.806	9	9	120	0.59	0.70	958.37
5	ZIF-8 ^{1,3}	1.699	1.699	1.699	9	9	90	0.50	0.54	1294.3
6	ZIF-81 ⁴	2.599	2.599	1.970	9	9	120	0.42	0.33	609.02
7	ZIF-78 ⁴	2.611	2.611	1.949	9	9	120	0.41	0.35	547.16
8	ZIF-79 ⁴	2.592	2.592	1.965	9	9	120	0.39	0.37	648.49
9	ZIF-80 ⁴	2.630	2.630	1.936	9	9	120	0.51	0.47	732.96
10	ZIF-90 ⁵	1.727	1.727	1.727	9	9	90	0.49	0.50	1248.6
11	Hydrad-UiO-66-2CH ₃ ^{6,7}	2.104	2.104	2.104	9	9	90	0.40	0.30	484.00
12	Hydrad-UiO-66-2COOH	2.096	2.096	2.096	9	9	90	0.41	0.26	406.67
13	Hydrad-UiO-66-Br ⁹	2.073	2.073	2.073	9	9	90	0.44	0.28	495.00
14	Hydrad-UiO-66-NH ₂ ⁹	2.079	2.079	2.079	9	9	90	0.49	0.38	730.33
15	Hydrad-UiO-66-NO ₂ ⁹	2.080	2.080	2.080	9	9	90	0.44	0.31	570.42
16	Hydrad-UiO-66-Zr ¹⁰	2.073	2.073	2.073	9	9	90	0.51	0.42	896.71
17	MIL-47(V) ¹¹	0.681	1.614	1.393	9	9	90	0.61	0.62	1521.4
18	MIL-68-Al ¹²	2.051	3.592	0.668	9	9	90	0.62	0.74	1471.8
19	MIL-120 ¹³	0.974	2.004	0.748	9	9	134.42	0.40	0.25	380.59
20	MIL-140A ¹⁴	2.442	1.118	0.780	9	9	103.86	0.17	0.10	104.20
21	MIL-140B ¹⁴	2.815	1.346	0.788	9	9	93.43	0.29	0.21	190.70
22	MIL-140C ¹⁴	3.189	1.561	0.793	9	9	84.83	0.40	0.35	873.90
23	MIL-140D ¹⁴	3.486	1.748	0.786	9	9	90.270	0.43	0.35	917.74
24	Al-OH-1,4-NDC ¹⁵	2.110	2.110	0.661	9	9	90	0.40	0.34	657.36
25	Al-PMOF ¹⁶	3.197	0.658	1.686	9	9	90	0.65	0.80	1859.5
26	CAU-10-H ¹⁷	2.154	2.154	1.037	9	9	90	0.32	0.29	533.49
27	CAU-1-(OH) ₂ ¹⁸	1.835	1.835	1.777	9	9	90	0.46	0.49	1083.1
28	Zr-fumarate ¹⁹	1.790	1.790	1.790	9	9	90	0.42	0.27	454.58
29	MOF-525 ²⁰	1.939	1.939	1.939	9	9	90	0.69	1.01	2647.4
30	CoNIm-RHO ²¹	2.903	2.903	2.903	9	9	90	0.60	0.66	1549.7
31	NOTT-300 ²²	1.482	1.482	1.180	9	9	90	0.61	0.58	1269.1

32	$\text{CH}_3\text{O-MOFa}^{23}$	1.829	1.088	1.608	9	9	90	0.72	1.17	3567.8
33	$\text{Zn}_2\text{-bpydtc}^{24}$	0.706	0.706	1.977	9	9	90	0.29	0.19	54.32

^a obtained from the literatures; ^b simulation data

2. CAU-1-(OH)₂ 的金属簇和结构图

图 S1(a)是材料 CAU-1-(OH)₂ 量化计算电荷时截取的金属簇. 金属簇末端用 H 饱和. 图 S1(b)是它的原子序号标注图.

图 S1 (a) CAU-1-(OH)₂ 的金属簇和(b) CAU-1-(OH)₂ 结构图

Fig.S1 (a) Cluster of CAU-1-(OH)₂ and (b) the structure of CAU-1-(OH)₂

3. CAU-1-(OH)₂ 的原子电荷

对于 CBAC 库中未包含的 CAU-1-(OH)₂ 中的 O3 和 C5 的电荷, 采用量化计算得到. 表 S2 即量化计算后得到的 CAU-1-(OH)₂ 各原子电荷.

表 S2 CAU-1-(OH)₂ 的原子电荷

Table S2 Atomic partial charges of CAU-1-(OH)₂

Atom	Al	O1	O2	O3	O4	C1	C2	C3	C4
Number of atom	16	48	8	16	24	24	24	24	24
Charge	1.182	-0.669	-0.86	-0.395	-0.503	0.797	0.041	-0.139	0.212
Atom	C5	H1	H2	H3	H4	CH ₄	H ₂ S_S	H ₂ S_H	
Number of atom	16	24	8	48	24	-	-	-	
Charge	-0.222	0.1	0.327	0.1	0.431	0	-0.38	0.19	

4. 选择性随压力变化图

ZIF-80 和 UiO 系列材料的选择性随压力变化图在正文中. 以下是其它各稳定材料的选择性随压力变化图.

图 S2 MOF 材料的选择性

Fig.S2 Selectivity of MOFs

(a) ZIFs with same topology structures; (b) Other ZIFs; (c) MILs series; (d) other types of MOFs; (e)

UiOs

5. ZIF-80与不含—Cl的ZIF-80选择性对比

图 S3 ZIF-80与ZIF-80-H的选择性对比

Fig.S3 Selectivity comparison of ZIF-80 and its modified material ZIF-80-H

由图可知，将ZIF-80中的—Cl替换为—H之后，其选择性明显下降。由此可见—Cl官能团的作用对于ZIF-80吸附H₂S气体极为重要

6. ZIF-80与不含-Cl的ZIF-80电荷对比

图S4 ZIF-80结构图

Fig.S4 Structure of ZIF-80

表 S3 ZIF-80 与不含—Cl 的 ZIF-80 电荷对比

Table S3 Atomic partial charges comparison of ZIF-80 and its modified material without —Cl

Atom	Zn	O1	N1	N2	N3	C1
Charge of ZIF-80	0.902	-0.428	-0.191	-0.092	0.5	-0.145
Charge of its modified material	0.73	-0.491	-0.226	-0.097	0.494	-0.175
Atom	C2	C3	C4	H1	H2	Cl/H3

Charge of ZIF-80	0.152	-0.173	0.048	0.177	0.149	-0.134
Charge of its modified material	0.142	-0.183	0.046	0.177	0.149	0.1

7. CAU-1-(OH)₂的RDF图

图中表征的是H₂S分别与材料中—OH和—CH₃的距离。由图可知, MOF材料中—OH基团距H₂S分子的距离比—CH₃基团小。因此—OH基团对H₂S的作用力更强。

图S5 CAU-1-(OH)₂的RDF图

Fig.S5 RDF of CAU-1-(OH)₂

8. CH₃O-MOFa与去掉—OCH₃基团的CH₃O-MOFa选择性对比

图 S6 CH₃O-MOFa与CH₃O-MOFa-H选择性对比

Fig.S6 Selectivity comparison of CH₃O-MOFa and its modified material

CH₃O-MOFa-H

如图 S6 所示, 将 CH₃O-MOFa 中的—OCH₃ 基团替换成—H 后, 材料选择性明显下降。由此可见基团改性对于提高材料选择性的重要作用。

9. 以下是一些选择性较高材料的质心分布图. 从图中可以看到它们的吸附位置. ZIF-78, 79 的吸附位置与 ZIF-80 一样, 都是围绕在基团周围, 形成一个圆型. $\text{Zn}_2\text{-bpydte}$ 为小孔结构, 孔小导致选择性高. 各 UiO-66 系列材料的吸附位置基本相同.

图 S7 MOF 材料在 0.1 MPa 下吸附 H_2S 的质心分布图

Fig.S7 Probability distributions of center of mass for MOF materials with adsorbed H_2S at 0.1 MPa

$\Delta n(r)$: number of adsorbed guest molecule/ $\text{\AA}^3$, the gradient density for adsorbed guest molecule

References

- (1) Park, K. S.; Ni, Z.; Cote, A. P.; Choi, J. Y.; Huang, R.; Uribe-Romo, F. J.; Chae, H. K.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M. *P. Natl. Acad. Sci. Usa.* **2006**, *103*, 10186.
- (2) Banerjee, R.; Phan, A.; Wang, B.; Knobler, C.; Furukawa, H.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M. *Science* **2008**, *319*, 939.
- (3) Shi, Q.; Chen, Z. F.; Song, Z. W.; Li, J. P.; Dong, J. X. *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 698.
- (4) Banerjee, R.; Furukawa, H.; Britt, D.; Knobler, C.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 3875.
- (5) Morris, W.; Doonan, C. J.; Furukawa, H.; Banerjee, R.; Yaghi, O. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 12626.
- (6) Huang, Y.; Qin, W.; Li, Z.; Li, Y. *Dalton T.* **2012**, *41*, 9283.
- (7) Walton, H. J. A. K. *J. Phys. Chem. C* **2013**, 7062.
- (8) Yang, Q. Y.; Vaesen, S.; Ragon, F.; Wiersum, A. D.; Wu, D.; Lago, A.; Devic, T.; Martineau, C.; Taulelle, F.; Llewellyn, P. L.; Jolic, H.; Zhong, C. L.; Serre, C.; Weireld, G. D.; Maurin, G. *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 10506.
- (9) Yang, Q. Y.; Wiersum, A. D.; Llewellyn, P. L.; Guillerm, V.; Serre, C.; Maurin, G. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 9603.
- (10) Cavka, J. H.; Jakobsen, S.; Olsbye, U.; Guillou, N.; Lamberti, C.; Bordiga, S.; Lillerud, K. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 13850.
- (11) Barthelet, K.; Marrot, J.; Riou, D.; Férey, G. *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 291.
- (12) Yang, Q. Y.; Vaesen, S.; Vishnuvarthan, M.; Ragon, F.; Serre, C.; Vimont, A.; Daturi, M.; De Weireld, G.; Maurin, G. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 10210.
- (13) Volkringer, C.; Loiseau, T.; Haouas, M.; Taulelle, F.; Popov, D.; Burghammer, M.; Riekel, C.; Zlotea, C.; Cuevas, F.; Latroche, M.; Phanon, D.; Knöfelv, C.; Llewellyn, P. L.; Férey, G. *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 5783.
- (14) Guillerm, V.; Ragon, F.; Dan-Hardi, M.; Devic, T.; Vishnuvarthan, M.; Campo, B.; Vimont, A.; Clet, G.; Yang, Q.; Maurin, G.; Férey, G.; Vittadini, A.; Gross, S.; Serre, C. *Angew. Chem. Int. Edit.* **2012**, *51*, 9267.

- (15) Comotti, A.; Bracco, S.; Sozzani, P.; Horike, S.; Matsuda, R.; Chen, J.; Takata, M.; Kubota, Y.; Kitagawa, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 13664.
- (16) Fateeva, A.; Chater, P. A.; Ireland, C. P.; Tahir, A. A.; Khimyak, Y. Z.; Wiper, P. V.; Darwent, G. R.; Rosseinsky, M. G. *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 7558.
- (17) Reinsch, H.; van der Veen, M. A.; Gil, B.; Marszalek, B.; Verbiest, T.; de Vos, D.; Stock, N. *Chem. Mater.* **2013**, *25*, 17.
- (18) Ahnfeldt, T.; Guillou N.; Gunzelmann D.; Margiolaki, I.; Loiseau, T.; Ferey, G.; Senker, J.; Stock, N. *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 5265.
- (19) Wißmann, G.; Schaate, A.; Lilienthal, S.; Bremer, I.; Schneider, A. M.; Behrens, P. *Microporous Mesoporous Mat.* **2012**, *152*, 64.
- (20) Morris, W.; Voloskiy, B.; Demir, S.; Gándara, F.; McGrier, P. L.; Furukawa, H.; Cascio, D.; Stoddart, J. F.; Yaghi, O. M. *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 6443.
- (21) Biswal B. P.; Panda, T.; Banerjee R. *Chem. Commun.* **2012**, 11868.
- (22) Yang, S.; Sun, J.; Ramirez-Cuesta, A. J.; Callear, S. K.; David, W. I. F.; Anderson, D. P.; Newby, R.; Blake, A. J.; Parker, J. E.; Tang, C. C.; Schröder, M. *Nat. Chem.* **2012**, *4*, 887.
- (23) Weston, M. H.; Delaquil, A. A.; Sarjeant, A. A.; Farha, O. K.; Hupp, J. T.; Nguyen, S. T. *Cryst. Growth. Des.* **2013**, *13*, 2938.
- (24) Lin, X.; Blake, A. J.; Wilson, C.; Sun, X. Z.; Champness, N. R.; George, M. W.; Hubberstey, P.; Mokaya, R.; Schröder, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 10745.