

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)

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 (cm ³ ·g ⁻¹)	S_{acc}^b (m ² ·g ⁻¹)
		<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	α	β	γ			
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	CH ₃ O-MOFa ²³	1.829	1.088	1.608	9	9	90	0.72	1.17	3567.8
33	Zn ₂ -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.

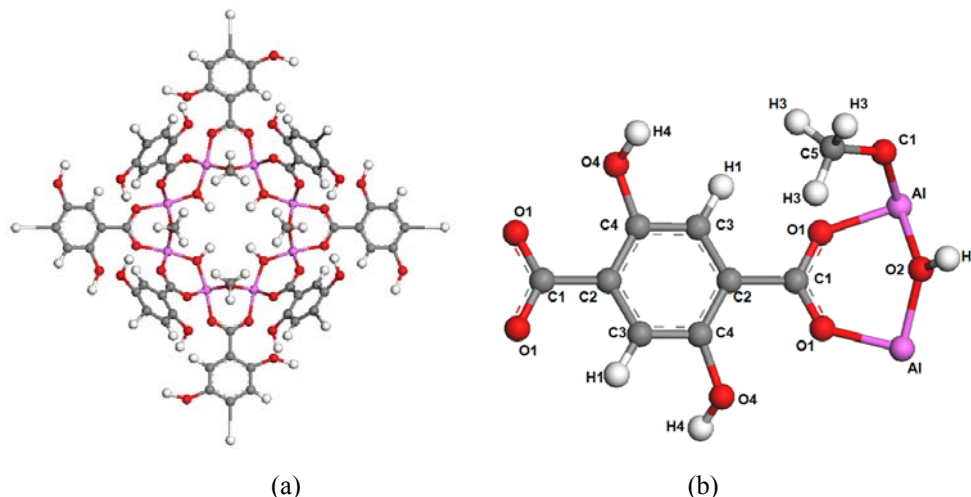


图 S1 (a) CAU-1-(OH)₂ 的金属簇和(b) CAU-1-(OH)₂ 结构图

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.

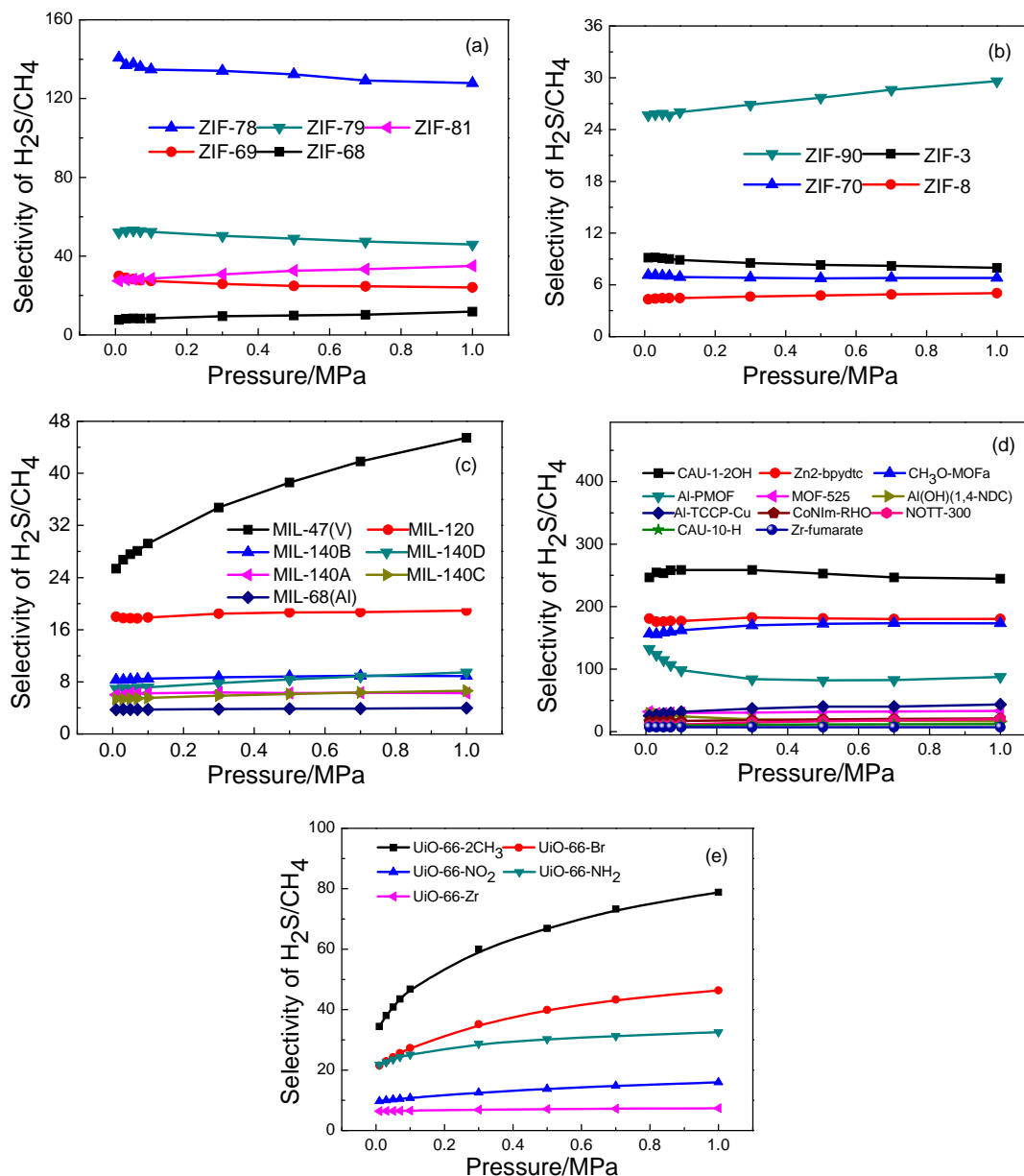


图 S2 MOF 材料的选择性

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

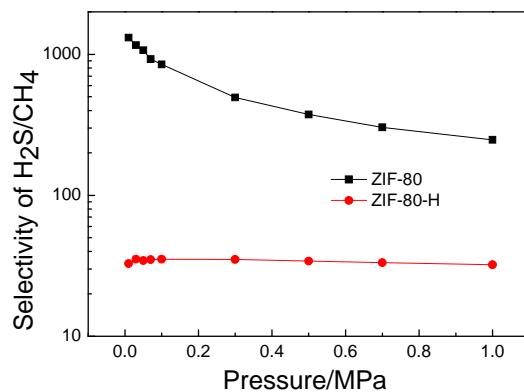
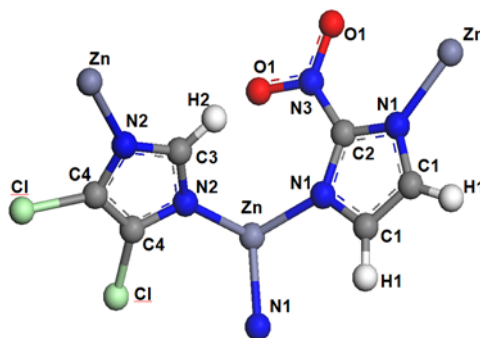


图 S3 ZIF-80与ZIF-80-H的选择性对比

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

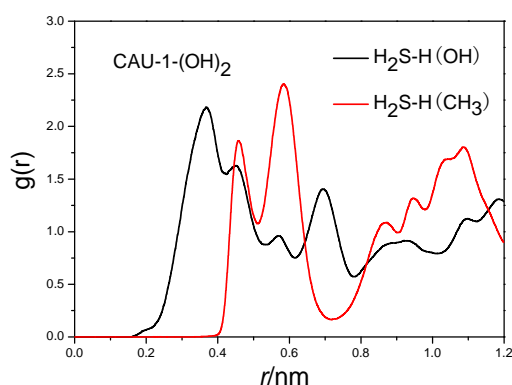
Table S3 Atomic partial charges comparison of ZIF-80 and its modified material without —Cl

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

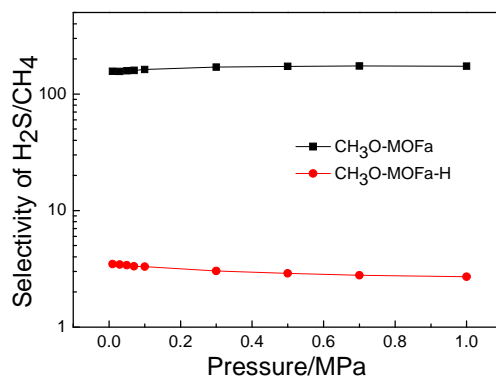


图 S6 CH₃O-MOFa与CH₃O-MOFa-H选择性对比

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. Zn_2 -bpydtc 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.

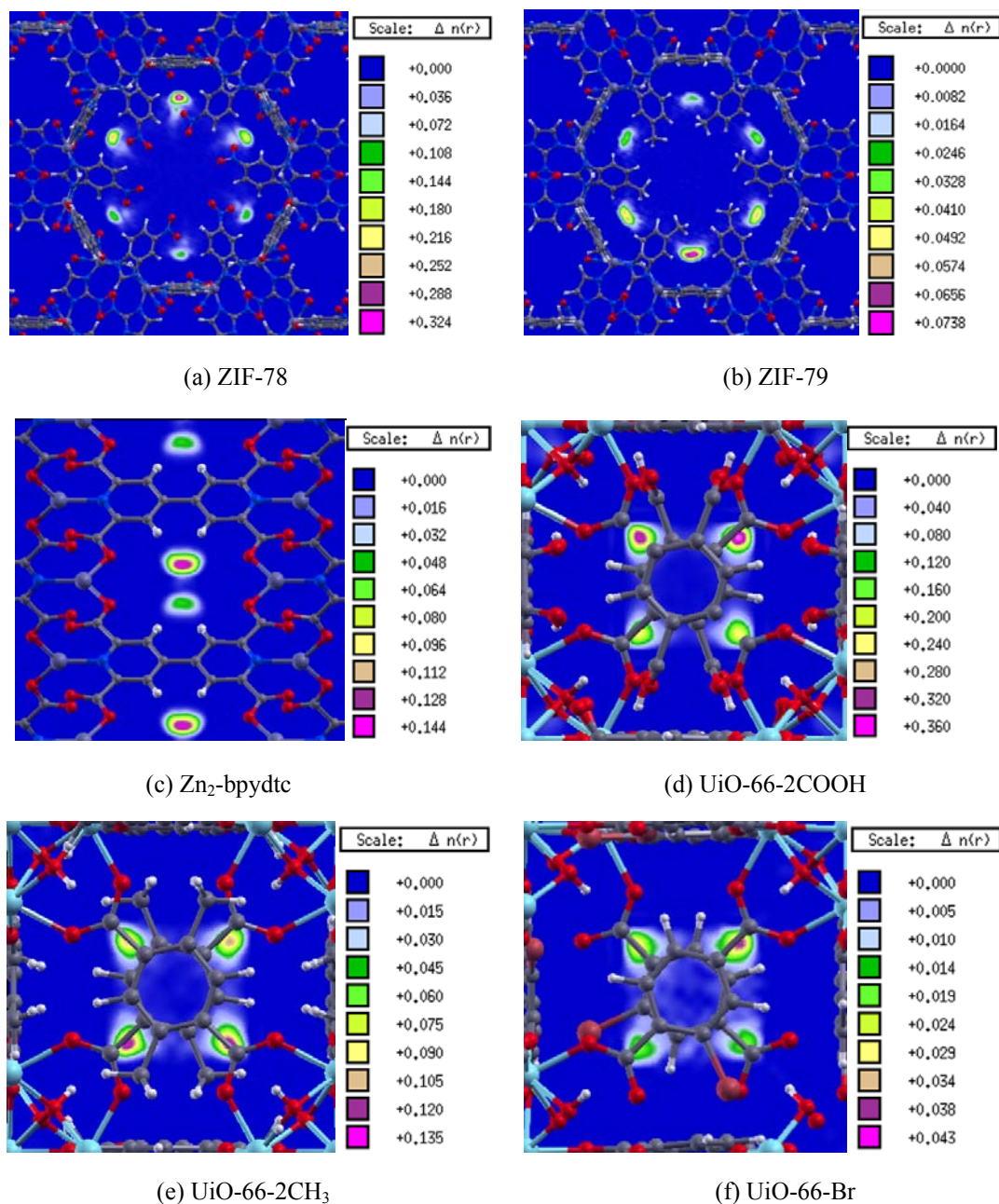


图 S7 MOF 材料在 0.1 MPa 下吸附 H₂S 的质心分布图

Fig.S7 Probability distributions of center of mass for MOF materials with adsorbed H₂S at 0.1 MPa

$\Delta n(r)$: number of adsorbed guest molecule/ \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.; Riekkel, 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.; Khimiyak, 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.