

锆基金属-有机框架材料及其制备方法和应用、吸附分离装置和方法

技术领域

本发明涉及吸附分离技术领域，具体涉及一种锆基金属-有机框架材料及其制备方法和应用、吸附分离装置和方法。

5 背景技术

工业上的化学分离过程与国民经济和社会发展密切相关，是推动人类现代化发展不可或缺重要引擎。然而，能源危机和环境污染是当今世界面临的两大难题，目前化学分离主要采用热驱动分离技术（如蒸馏），与化学分离过程有关的能量消耗约占工业能耗的 50%，占世界总能耗的 10-15%，且这一过程释放大量的二氧化碳和其它有害气体，对环境产生严重影响。因此，开发节能环保的替代技术，从而降低化工业上化学分离这一过程中所需的能耗，减少有害气体的释放，降低对环境的污染显得十分迫切。

高辛烷值汽油具有优异的抗震爆性能，是当今社会重要的能源物质。烷烃同分异构体是汽油组成中主要的组分之一，烷烃（主要是戊烷和己烷）同分异构体的分离是石油化工产业中制备高辛烷值汽油不可或缺的重要过程。在石油精炼过程中，催化异构化反应生成不同支化程度的戊烷、己烷同分异构体，并对其进行分离，低辛烷值的支化异构体(如正己烷，辛烷值为 30)返回催化异构化反应器进行循环，而具有较高辛烷值的支化异构体(如 2,2-二甲基丁烷，辛烷值为 92)则可用作汽油原料。目前工业上普遍以蒸馏技术分离烷烃同分异构体，但由于烷烃同分异构体之间沸点十分接近，使得蒸馏分离过程复杂、能耗巨大、资金投入高。

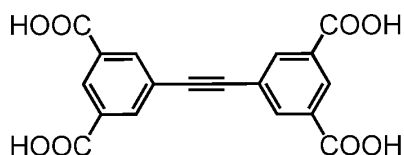
20 为了减少分离所需的能耗，降低成本，亟需开发更为高效、节能、环保的分离技术，近些年来，很多国家在以固体多孔材料为吸附剂的吸附分离技术分离具有不同支链程度的烷烃同分异构体，进而提高汽油组分的辛烷值这一过程中进行了大量探索，并被证明是切实可行的。然而，截至目前还没有很好地解决己烷同分异构体尤其是己烷单支链和双支链的高效分离难题，且分离过程复杂，需要消耗大量能源。

25 发明内容

为解决上述技术问题，本发明的第一目的在于提供一种锆基金属-有机框架材料及其制备方法，以解决现有分离技术无法分离己烷同分异构体混合物的问题；本发明的第二目的在于提供一种吸附分离装置以及吸附分离方法，以解决现有技术无法高效分离烃类混合物的问题。

30 为达到上述目的，本发明第一方面提供一种锆基金属-有机框架材料(Zr-dpetc)，其

化学结构式为 $[C_{18}H_6O_{16}Zr_3]_n$ ，所述锆基金属-有机框架材料包括锆元素和与所述锆元素形成配位键的有机配体，所述有机配体为乙炔基联苯-3,3',5,5'-四羧酸（英文名称：Diphenylethyne-3,3',5,5'-tetracarboxylic acid，简称为 dpetc），该有机配体的结构式如下：



根据本发明的具体实施方案，优选地，上述锆基金属-有机框架材料的晶体结构如图 1a 和图 1b 所示，锆基金属-有机框架材料晶体属四方晶系、 $I4/mmm$ 空间群。

本发明在拓扑学的指导下，通过配体筛选从而精细调控金属-有机框架材料的孔径形状和大小，进而对烃类混合物达到较高的吸附分离性能。本发明所采用的四价金属离子（如 Zr^{4+} ），具有较小的半径和较高的电荷，极化能力非常强，与含氧配体（如羧酸）形成的配位键具有较大的共价成分，形成很强的化学和热稳定性的结构。

根据本发明的具体实施方案，优选地，上述锆基金属-有机框架材料的分子结构为具有一维通道的三维网络结构。

根据本发明的具体实施方案，优选地，上述锆基金属-有机框架材料中，所述一维孔道的尺寸 5-7 Å。

根据本发明的具体实施方案，优选地，上述锆基金属-有机框架材料中，所述三维网络结构由 ZrO_6 八面体与有机配体连接形成。

根据本发明的具体实施方案，优选地，上述锆基金属-有机框架材料中，所述 ZrO_6 八面体包含六个 Zr 原子。

本发明在拓扑学的指导下，通过配体筛选从而精细调控金属-有机框架材料的孔径形状和大小，进而对烃类混合物达到较高的吸附分离性能。本发明所采用的四价金属离子（如 Zr^{4+} ），具有较小的半径和较高的电荷，极化能力非常强，与含氧配体（如羧酸）形成的配位键具有较大的共价成分，形成很强的化学和热稳定性的结构。本发明的锆基金属-有机框架材料由六个 Zr 原子形成的 ZrO_6 八面体与有机配体（dpetc）连接形成具有一维通道的三维网络结构，一维孔道尺寸约为 7Å，可使直链己烷、单支链己烷和双支链己烷进入孔道中的同时形成一定的空间位阻，抑制较大分子的扩散。

本发明的锆基金属-有机框架材料（Zr-dpetc）是基于八连接 Zr_6 并通过四连接的 dpetc⁴⁺ 有机配体桥连而成的三维网状结构，具有 scu 拓扑结构，一维孔道孔径约 5-7 Å。

该材料通过 $\mu_3\text{-O}$ 和 $\mu_3\text{-OH}$ 将六个金属中心连接成 $\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$ 金属氧簇八面体。该八面体有 12 个对外连接点，最多可与 12 个羧基通过配位键连接形成 ftw 拓扑。但可通过配体几何构型的设计调节材料的孔结构。本发明通过改变有机配体的长宽比，将结构的孔结构从 ftw 拓扑的笼状孔洞变为 scu 拓扑的一维孔道，该设计思路对烷烃异构体的分离主要产生以下影响：（1）笼状孔洞由于窗口尺寸较小，会对烷烃分子在孔洞之间的扩散形成限制，导致在分离的过程中受传质影响较大，进而影响分离效率；（2）通过将笼状孔洞变为一维孔道，孔尺寸得到了有效放大，并通过配体尺寸的控制，最终优化了材料的孔道尺寸为 5-7 Å。由于孔径合适，材料对单支链/双支链烷烃的热力学选择性高。同时由于孔道尺寸和双支链异构体尺寸接近，对双支链烷烃的扩散又形成了一定的限制，因而进一步提高了材料的分离性能。这是首次通过拓扑学指导下的孔结构和孔尺寸双重调控优化烷烃异构体的吸附分离性能。

根据本发明的具体实施方案，优选地，所述锆基金属-有机框架材料的比表面积为 500-1000 m^2/g 。

根据本发明的具体实施方案，优选地，所述锆基金属-有机框架材料的热分解温度为 350-500°C。

根据本发明的具体实施方案，优选地，所述锆基金属-有机框架材料呈白色粉末晶体。

本发明的锆基金属-有机框架材料具有优良的稳定性，分解温度接近 500°C，无论是暴露在 120°C 的高温中 7 天、暴露在相对湿度达 90% 的空气中 7 天，还是在 80°C 的热水中放置 7 天，依然可保持结构完整且吸附分离性能没有明显下降。

本发明的锆基金属-有机框架材料可作为吸附剂材料，具有纯洁、不含杂质、形貌规则等特点，可对己烷的直链、单支链和双支链同分异构体进行动力学分离。

本发明第二方面提供一种上述锆基金属-有机框架材料的制备方法，包括如下步骤：

将锆盐、有机配体、第一溶剂和酸按比例混合，进行溶剂热反应或采用微波合成法，得到半成品；再去除半成品的孔道内的溶剂，从而得到所述锆基金属-有机框架材料成品。

根据本发明的具体实施方案，优选地，上述制备方法还包括：在去除半成品的孔道内的溶剂之前，对所述半成品进行洗涤和干燥。优选地，洗涤采用第一溶剂，抽滤后烘干所述半成品。

根据本发明的具体实施方案，优选地，上述制备方法包括如下步骤：

（1）将锆盐、有机配体 dpetc、第一溶剂和酸按比例混合，经超声或搅拌溶解后，

投入反应釜或玻璃瓶或其他密闭容器中进行溶剂热反应或微波合成；

(2) 溶剂热反应或微波合成结束后，用第一溶剂洗涤多次，经抽滤干燥即得到半成品；

(3) 通过真空干燥或者经溶剂交换后再经真空干燥除去半成品结构内孔道中存在的反应溶剂分子，得到锆基金属-有机框架材料成品。

根据本发明的具体实施方案，优选地，上述制备方法中，所述锆盐、有机配体、第一溶剂和酸的摩尔比为 10: (1-100): (1-100): (2-200)。

根据本发明的具体实施方案，优选地，上述制备方法中，所述锆盐选自硝酸锆、氯化锆、铝氧化锆、硫酸锆中的至少一种。

根据本发明的具体实施方案，优选地，上述制备方法中，所述有机配体为乙炔基联苯-3,3',5,5'-四羧酸。

根据本发明的具体实施方案，优选地，上述制备方法中，所述第一溶剂选自 N,N-二甲基甲酰胺 (DMF)、N,N-二甲基乙酰胺 (DMA)、N,N-二乙基甲酰胺 (DEF) 中的至少一种。

根据本发明的具体实施方案，优选地，上述制备方法中，所述酸选自甲酸、乙酸、盐酸、苯甲酸中的至少一种。

根据本发明的具体实施方案，优选地，上述制备方法采用溶剂热反应时，溶剂热反应的反应温度为 80-200℃，反应时间为 12-72h。

根据本发明的具体实施方案，优选地，上述制备方法采用微波合成法时，反应温度为 80-180℃，反应时间为 1-60min。

根据本发明的具体实施方案，优选地，上述制备方法中，所述去除半成品的孔道内的溶剂的方式为：对所述半成品进行真空干燥，或将所述半成品浸渍于第二溶剂中进行溶剂交换，再真空干燥。

根据本发明的具体实施方案，优选地，上述制备方法中，所述第二溶剂选自甲醇、二氯甲烷、乙醇、丙酮中的至少一种。

本发明的锆基金属-有机框架材料的制备方法重复性好，得到的吸附剂使用的原料价格低廉、条件温和、合成过程简单、产物纯净且可大规模快速制备。

本发明第三方面提供一种所述锆基金属-有机框架材料在分离烷烃同分异构体中的应用。

根据本发明的具体实施方案，优选地，上述应用中，所述锆基金属-有机框架材料作为吸附剂。

根据本发明的具体实施方案，优选地，上述应用中，所述烷烃异构体为己烷同分异构体。

根据本发明的具体实施方案，优选地，上述应用中，所述铅基金属-有机框架材料对所述己烷同分异构体的吸附优先顺序依次为：正己烷、单支链己烷、双支链己烷。

5 高辛烷值汽油具有优异的抗震爆性能，是当今社会重要的能源物质。烷烃同分异构体是汽油组成中主要的组分之一，烷烃（主要是戊烷和己烷）同分异构体的动力学半径及辛烷值如下表 1：

表 1 己烷同分异构体的动力学半径及辛烷值比较

己烷同分异构体	正己烷	2-甲基戊烷	3-甲基戊烷	2,3-二甲基丁烷	2,2-二甲基丁烷
动力学半径（Å）	4.3	5.5	5.5	5.8	6.2
辛烷值	24.8	74.5	73.8	91.8	101.7

本发明的铅基金属-有机框架材料由六个 Zr 原子形成的 ZrO₆ 八面体与有机配体
10 （dpetc）连接形成具有一维通道的三维网络结构，一维孔道尺寸约为 5-7Å，可使直链己烷、单支链己烷和双支链己烷进入孔道中的同时形成一定的空间位阻，抑制较大分子的扩散；此外，由于不同同分异构体与孔壁有不同的相互作用力，依次为己烷烷烃>单支链己烷>双支链己烷，因此对三类组分吸附的趋势依次为直链己烷>单支链己烷>双支链己烷，从而实现直链己烷、单支链己烷和双支链己烷同分异构体的分离。

15 本发明第四方面提供一种烷烃同分异构体的吸附分离装置，包括吸附剂，所述吸附剂为上述铅基金属-有机框架材料。

根据本发明的具体实施方案，优选地，上述吸附分离装置包括吸附柱，所述吸附剂填充于所述吸附柱中。

根据本发明的具体实施方案，优选地，按操作方式，所述吸附分离装置的吸附方式
20 选自固定床气相吸附、模拟移动床吸附和移动床吸附中的任意一种，优选固定床气相吸附。

本发明第五方面提供一种烷烃同分异构体的吸附分离方法，包括：使含有己烷同分异构体的混合气或混合液穿过填充有吸附剂的吸附柱，逐次收集各组分同分异构体，收集完成后对所述吸附剂进行脱附处理；所述吸附剂为上述铅基金属-有机框架材料。

25 根据本发明的具体实施方案，优选地，上述吸附分离方法中，所述脱附采用加热、真空处理、惰性气体吹扫中的一种或多种方式。

在本发明中，己烷同分异构体包括直链己烷（正己烷）、单支链己烷（2-甲基戊烷、

3-甲基戊烷)双支链(2,2-二甲基丁烷、2,3-二甲基丁烷),所述混合气或混合液包含 2-5 种组分己烷同分异构体。在本发明的吸附分离方法中,双支链己烷穿过优先穿透吸附柱,然后单支链己烷穿过吸附柱,直链己烷最后穿过吸附柱,逐次收集双支链烷烃和单支链烷烃,获得纯度较高的拥有高辛烷值的产物;待直链烷烃穿透后,可通过加热、真空处
5 理、惰性气体吹扫或多种脱附方法结合的方式将吸附于吸附剂内的直链组分洗脱出来,获得高纯度的 C6 直链气体。本发明所述的吸附剂只需经脱附处理后即可实现再生。

根据本发明的具体实施方案,优选地,上述吸附分离方法中,吸附温度为 0-200℃,更优选为 20-150℃。

根据本发明的具体实施方案,优选地,上述吸附分离方法中,吸附中所述混合气的
10 总压为 0-5 bar,更优选为 0.5-1 bar。

根据本发明的具体实施方案,优选地,上述吸附分离方法中,脱附的温度为 100-200℃。

根据本发明的具体实施方案,优选地,上述吸附分离方法中,脱附中所述混合气的总压为 0.05-1 bar。

15 根据本发明的具体实施方案,优选地,上述吸附分离方法中,所述己烷同分异构体总量占所述混合气或混合液总质量的 70-90%。

根据本发明的具体实施方案,优选地,上述吸附分离方法中,所述混合气还包括正戊烷、异戊烷、氧气、氮气、氦气、二氧化碳、水蒸气中的甲烷等杂质气体的一种或多种。

20 根据本发明的具体实施方案,优选地,上述吸附分离方法中,所述混合液还包括正戊烷、异戊烷、水等中的一种或多种。

与目前常用的低温精馏的方法相比,本发明的烷烃同分异构体的吸附分离方法具有成本低、节能环保、操作简单等优势,可为石化企业在制备高辛烷值汽油调和组分带来质量和经济效益的提升。

25 与现有技术相比,本发明所涉及的铅基金属-有机框架材料及其制备方法和应用具有如下有益效果:

(1) 本发明铅基金属-有机框架材料的分子结构为具有一维通道的三位网络结构,本发明通过改变有机配体的长宽比,精确控制一维通道的尺寸,使该铅基金属-有机框架材料对己烷同分异构体通过动力学效应实现高效分离,尤其是单支链己烷和双支链己
30 烷的高效分离,从而获得高辛烷值烷烃产品;

(2) 与目前的己烷同分异构体分离材料相比,本发明的铅基金属-有机框架材料可

以在温和条件下,仅通过简单操作步骤即分别得到直链己烷、单支链己烷和双支链己烷;得到的双支链己烷可作为高辛烷值汽油添加组分,高纯正己烷用于乙烯裂解或溶剂,单支链己烷返回异构化反应器进行反应,从而实现油品组分的充分利用;

(3) 本发明的锆基金属-有机框架材料不含杂质,材料纯洁,形貌规则,在苛刻环境下具有良好的稳定性,吸附选择性高等突出优点,具有良好的工业应用前景,可应用于石油化工产业中制备高辛烷值汽油。

附图说明

- 图 1a 为本发明的锆基金属-有机框架材料 Zr-dpetc 的晶体立体结构示意图;
- 图 1b 为本发明的锆基金属-有机框架材料 Zr-dpetc 的晶体平面结构示意图;
- 图 2 为本发明实施例 1 所得 Zr-dpetc 样品 A-F 经过稳定测试后的 X 射线衍射图;
- 图 3 为实施例 1 所得 Zr-dpetc 样品 A 和 B 的热重曲线;
- 图 4 为实施例 1 所得 Zr-dpetc 样品 C 在 77K 下的氮气吸-脱附等温线;
- 图 5 为实施例 1 所得 Zr-dpetc 样品 C 在 30℃对正己烷(nHEX)、3-甲基戊烷(3MP)、2,2-二甲基丁烷(22DMB)的吸附等温线;
- 图 6 为实施例 1 所得 Zr-dpetc 样品 C 在 30℃对正己烷(nHEX)、3-甲基戊烷(3MP)、2,2-二甲基丁烷(22DMB)的吸附动力学曲线;
- 图 7 为实施例 1 所得 Zr-dpetc 样品 C 对正己烷(nHEX)、3-甲基戊烷(3MP)、2,2-二甲基丁烷(22DMB)三元混合物的多组分穿透曲线,其中,曲线 RON 表示洗脱的辛烷值;
- 图 8 为实施例 1 所得 Zr-dpetc 样品 C 对正己烷 nHEX、2-甲基戊烷(2MP)、3-甲基戊烷(3MP)、2,2-二甲基丁烷(22DMB)和 2,3-二甲基丁烷(23DMB)五元混合物的多组分穿透曲线,其中,曲线 RON 表示洗脱的辛烷值。

具体实施方式

为了对本发明的技术特征、目的和有益效果有更加清楚的理解,现对本发明的技术方案进行以下详细说明,但不能理解为对本发明的可实施范围的限定。

实施例 1

本实施例提供一种锆基金属-有机框架材料的制备方法及烷烃同分异构体吸附分离性能测试,具体如下:

将 0.17 mmol 氯化锆、0.06 mmol 的 dpetc 加入到 6 mL 甲酸和 4 mL 的 N,N-二甲基甲酰胺组成的混合溶液中,搅拌 30 min 后,转移至 20 mL 的玻璃瓶中,拧紧盖子后放

入 120℃ 的烘箱中反应 72 小时，冷却后过滤得到白色粉末晶体 A。

将过滤所得材料浸泡在甲醇溶液中 48 小时，使低沸点的甲醇充分替换出材料孔道内部沸点较高的 N,N-二甲基甲酰胺溶剂，然后再将经过溶剂交换的材料进行过滤得到材料 B。白色粉末晶体 A 和材料 B 的 X 射线衍射图如图 2 所示，其热重曲线如图 3 所示。

5 为了测试上述所合成的吸附剂的比表面积大小，将材料 B 在 120℃ 真空脱气 12 小时得到去除孔道内溶剂的铅基金属-有机框架材料 C 并对其进行了 77 K 下的氮气吸-脱附等温线测试，结果如图 4 所示，经测试该材料 C 比表面积为 630 m²/g。

为了测试上述吸附材料的稳定性，将上述吸附剂 B 分别置于 120℃ 的烘箱中、温度为 80℃ 的水中、湿度为 90% 的空气中，均放置 7 天以后获得材料 (D、E、F) 进行 X
10 射线衍射分析测试，如图 2 所示，测试结果显示 D、E、F 依然保持完整的晶体结构，表明具有良好的稳定性。

为了测试上述合成吸附剂的吸附分离性能，使用上述经脱附处理的吸附剂 C 分别进行了正己烷、3-甲基戊烷、2,2-二甲基丁烷的单组分吸附等温线的测试，如图 5 所示，在温度为 30℃，压力为 0.9 bar 的测试条件下正己烷的吸附量为 85 mg/g，3-甲基戊烷
15 的吸附量为 72 mg/g，2,2-二甲基丁烷的吸附量为 86 mg/g。

将等摩尔的正己烷、3-甲基戊烷和 2,2-二甲基丁烷的三元混合物以氦气为载气通入填充有吸附剂的吸附柱，如图 6 所示，温度 30℃，压力 1 bar，混合气体流速 1 mL/min 下，第 10 分钟开始有 2,2-二甲基丁烷穿透，在第 25 分钟时，3-甲基戊烷开始穿透，正己烷在 35 分钟时开始穿透。如图 7 所示，通过本方法能得到辛烷值高于 95 以上的汽油
20 调和组分。

将等摩尔的正己烷、2-甲基戊烷、3-甲基戊烷、2,3-二甲基丁烷和 2,2-二甲基丁烷五元混合物以氦气为载气通入填充有 C 的吸附柱，温度 30℃，压力 1 bar，混合气体流速 1 mL/min 下。经测试，如图 8 所示，在第 5 分钟有 2,2-二甲基丁烷穿透，在第 13 分钟时有 2,3-二甲基丁烷穿透，在第 24 分钟时 2-甲基戊烷和 3-甲基戊烷穿透，收集单甲基
25 组分穿透前的组分并使其冷凝，获得辛烷值高达 95 的产品。在 47 分钟时有正己烷穿透，收集正己烷穿透前组分并冷凝，获得单支链烷烃。正己烷穿透后停止通气，将吸附柱加热到 150℃ 进行脱附，收集到正己烷含量大于 80% 的产品。

实施例 2

30 本实施例提供一种铅基金属-有机框架材料的制备方法及烷烃同分异构体吸附分离性能测试，具体如下：

将 0.35 mmol 的氯化锆，0.12 mmol 的 dpetc 加入到 3 mL 乙酸和 2 mL N,N-二甲基乙酰胺（DMA）组成的混合溶液中，超声 30 min 后，转移至 10mL 的微波合成仪的玻璃管中，盖紧瓶盖，然后将玻璃管放入微波合成仪中，在 100℃的条件下加热 5 分钟，冷却后过滤得到白色粉末。将白色粉末在二氯甲烷溶液中浸泡 48 小时，过滤得到交换后样品。将交换后样品在 80℃真空脱气 15 小时得到脱附样品。将一种混合气体，其组分的摩尔比为正己烷：2-甲基戊烷：3-甲基戊烷：2,3-二甲基丁烷：2,2-二甲基丁烷：氧气=19：19：19：19：19：5，通入填充有脱附样品的吸附柱，温度 30℃，压力 0.5 bar，混合气体流速 2 mL/min 下，氧气先穿透，此后 2,2-二甲基丁烷和 2,3-二甲基丁烷穿透，通过冷凝获得辛烷值 96 的产品；2-甲基戊烷和 3-甲基戊烷随后穿透，正己烷最后穿透。穿透后停止进气，对吸附柱用氦气进行吹扫，吹扫气冷凝后获得纯度 85%的正己烷。

实施例 3

本实施例提供一种锆基金属-有机框架材料的制备方法及烷烃同分异构体吸附分离性能测试，具体如下：

将 0.35 mmol 的铝氧化锆，0.40 mmol 的 dpetc 加入到 3 mL 甲酸和 2 mL N,N-二乙基甲酰胺（DEF）组成的混合溶液中，超声 30 min 后，转移至 25mL 的带特氟龙内衬的不锈钢反应釜中，盖紧釜盖，然后将反应釜放入 150℃烘箱中反应 24 小时，冷却后过滤得到白色粉 A。将 A 正己烷溶液中浸泡 48 小时，过滤得到材料 B。将 B 在 150℃真空脱气 8 小时得到 C。将一种混合气体，其组分的摩尔比为正己烷：2-甲基戊烷：2,3-二甲基丁烷：2,2-二甲基丁烷：氮气：氦气=20：20：20：20：5：5，通入填充有脱附样品的吸附柱，温度 40℃，压力 1 bar，混合气体流速 4 mL/min 下，氮气和氦气先穿透，此后 2,2-二甲基丁烷和 2,3-二甲基丁烷穿透，通过冷凝获得辛烷值 95 的产品；2-甲基戊烷随后穿透，正己烷最后穿透。穿透后停止进气，对吸附柱用氦气进行吹扫，吹扫气冷凝后获得纯度 82%的正己烷。

实施例 4

本实施例提供一种锆基金属-有机框架材料的制备方法及烷烃同分异构体吸附分离性能测试，具体如下：

将 0.35 mmol 的硫酸锆，0.12 mmol 的 dpetc 加入到 3mL 盐酸和 10 mL N,N-二甲基甲酰胺组成的混合溶液中，超声 30 min 后，转移至 10mL 的微波合成仪的玻璃管中，盖紧瓶盖，然后将玻璃管放入微波合成仪中，在 160℃的条件下加热 50 分钟，将白色粉

末在乙醇溶液中浸泡 48 小时后过滤,将过滤样品在 200℃真空脱气 6 小时得到脱附样品。将等摩尔的正己烷、2-甲基戊烷、3-甲基戊烷、2,3-二甲基丁烷和 2,2-二甲基丁烷五元混合物以氦气为载气通入填充有脱附样品的吸附柱,温度 100℃,压力 1bar,混合气体流速 2 mL/min 下 2,2-二甲基丁烷和 2,3-二甲基丁烷先穿透,通过冷凝获得辛烷值 97 的产品; 2-甲基戊烷和 3-甲基戊烷随后穿透,正己烷最后穿透。穿透后停止进气,对吸附柱用氦气进行吹扫,吹扫气冷凝后获得纯度 86%的正己烷。

实施例 5

本实施例提供一种锆基金属-有机框架材料的制备方法及烷烃同分异构体吸附分离性能测试,具体如下:

将 0.35 mmol 的氯化锆, 0.12 mmol 的 dpetc 加入到 8 mL 苯甲酸和 2 mL N,N-二甲基甲酰胺组成的混合溶液中,超声 30 min 后,转移至 25mL 的带特氟龙内衬的不锈钢反应釜中,盖紧釜盖,然后将反应釜放入 200℃烘箱中反应 160 小时,冷却后过滤得到白色粉末。将白色粉末在乙醇溶液中浸泡 48 小时后过滤,将过滤样品在 160℃真空脱气 8 小时得到脱附样品。将等摩尔的正己烷、2-甲基戊烷、3-甲基戊烷、2,3-二甲基丁烷和 2,2-二甲基丁烷五元混合液体通入填充有脱附样品的吸附柱,温度 30℃,压力 5 bar,混合液体流速 1 mL/min 下,2,2-二甲基丁烷和 2,3-二甲基丁烷先穿透,辛烷值 96 的产品; 2-甲基戊烷和 3-甲基戊烷随后穿透,正己烷最后穿透。穿透后停止进料气,对吸附柱加热到 200℃并通入氮气进行吹扫,吹扫出的气体冷凝后收集获得纯度 82%的正己烷。

20

对比例 1

本对比例提供一种采用 5A 分子筛吸附分离己烷同分异构体的方法,具体如下:

将等摩尔的正己烷、2-甲基戊烷、3-甲基戊烷、2,3-二甲基丁烷和 2,2-二甲基丁烷五元混合物以氦气为载气通入填充有活化后的 5A 分子筛的吸附柱,温度 100℃,压力 1bar,混合气体流速 2 mL/min 下 2,2-二甲基丁烷, 2,3-二甲基丁烷, 2-甲基戊烷和 3-甲基戊烷先穿透,通过冷凝获得辛烷值 88 的产品;随后穿透,正己烷最后穿透。穿透后停止进气,对吸附柱用氦气进行吹扫,吹扫气冷凝后获得纯度 85%的正己烷。5A 分子筛是具有直径约为 5Å 的一维孔道固体吸附剂,孔道直径介于直链己烷和支链己烷的动力学直径之间,加之分子筛较为刚性的结构特点,使得 5A 分子筛只能吸附直链烷烃同分异构体,而不吸附所有的支化异构体。因此,5A 分子筛仅能分离直链和支链结构的己烷同分异构体进行,不能分离单支链和双支链结构的己烷同分异构体。

30

对比例 2

本对比例提供一种采用 UiO-66(Zr)金属有机框架材料吸附分离己烷同分异构体的方法，UiO-66(Zr)是一种由金属 Zr 和对苯二甲酸配位而成的三维孔道结构，其含有八面体笼和四面体笼，直径分别为 1.1 nm 和 0.8 nm，且其孔窗约为 0.5-0.7 nm。吸附分离方法

5 具体如下：

将等摩尔的正己烷、2-甲基戊烷、3-甲基戊烷、2,3-二甲基丁烷和 2,2-二甲基丁烷五元混合物以氦气为载气通入填充有活化后的 UiO-66 的吸附柱，温度 100℃，压力 1bar，混合气体流速 2 mL / min 下正己烷，2-甲基戊烷，3-甲基戊烷先穿透，通过冷凝获得辛烷值 56 的产品；随后 2,3-二甲基丁烷和 2,2-二甲基丁烷穿透。穿透后停止进气，对吸附

10 柱用氦气进行吹扫，吹扫气冷凝后获得含有 2,2-二甲基丁烷、2,3-二甲基丁烷的混合物中，该混合物中还包括剩余的正己烷、2-甲基戊烷、3-甲基戊烷。该混合中 2,2-二甲基丁烷、2,3-二甲基丁烷两种烷烃共占混合物总量的 52%，混合物的辛烷值为 74。本对比例

15 的分离方法不能得到辛烷值较高的产品。

以上所述是本发明的具体实施方式，应当指出，对于本技术领域的普通技术人员来说，在不脱离本发明原理的前提下，还可以做出若干改进和润饰，这些改进和润饰也视为本发明的保护范围。

权利要求书

1. 一种锆基金属-有机框架材料，其中，其化学结构式为 $[C_{18}H_6O_{16}Zr_3]_n$ ，所述锆基金属-有机框架材料包括锆元素和与所述锆元素形成配位键的有机配体，所述有机配体为乙炔基联苯-3,3',5,5'-四羧酸。
- 5 2. 根据权利要求1所述锆基金属-有机框架材料，其中，锆基金属-有机框架材料晶体属四方晶系、 $I4/mmm$ 空间群。
3. 根据权利要求1所述锆基金属-有机框架材料，其中，所述锆基金属-有机框架材料的分子结构为具有一维通道的三维网络结构。
4. 根据权利要求3所述锆基金属-有机框架材料，其中，所述一维孔道的尺寸为5-7
10 Å。
5. 根据权利要求3所述锆基金属-有机框架材料，其中，所述三维网络结构由 ZrO_6 八面体与有机配体连接形成。
6. 根据权利要求5所述锆基金属-有机框架材料，其中，所述 ZrO_6 八面体包含六个Zr原子。
- 15 7. 根据权利要求1-6任一项所述锆基金属-有机框架材料，其中，所述锆基金属-有机框架材料的比表面积为 $500-1000\text{ m}^2/\text{g}$ 。
8. 根据权利要求7所述锆基金属-有机框架材料，其中，所述锆基金属-有机框架材料的热分解温度为 $350-500^\circ\text{C}$ 。
9. 根据权利要求7所述锆基金属-有机框架材料，其中，所述锆基金属-有机框架材料呈白色粉末晶体。
- 20 10. 一种权利要求1-9任一项所述锆基金属-有机框架材料的制备方法，其中，包括如下步骤：
- (1) 将锆盐、有机配体、第一溶剂和酸按比例混合，进行溶剂热反应或采用微波合成法，得到半成品；
- 25 (2) 再去除半成品的孔道内的溶剂，从而得到所述锆基金属-有机框架材料成品。
11. 根据权利要求10所述制备方法，其中，所述锆盐、有机配体、第一溶剂和酸的摩尔比为 $10:(1-100):(1-100):(2-200)$ 。
12. 根据权利要求10所述制备方法，其中，所述锆盐选自硝酸锆、氯化锆、铝氧化锆、硫酸锆中的至少一种。
- 30 13. 根据权利要求10所述制备方法，其中，所述有机配体为乙炔基联苯-3,3',5,5'-四羧酸。

14. 根据权利要求 10 所述制备方法, 其中, 所述第一溶剂选自 N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、N,N-二乙基甲酰胺中的至少一种。

15. 根据权利要求 10 所述制备方法, 其中, 所述酸选自甲酸、乙酸、盐酸、苯甲酸中的至少一种。

5 16. 根据权利要求 10 所述制备方法, 其中, 溶剂热反应的反应温度为 80-200℃, 反应时间为 12-72h。

17. 根据权利要求 10 所述制备方法, 其中, 微波合成法的反应温度为 80-180℃, 反应时间为 1-60min。

18. 根据权利要求 10 所述制备方法, 其中, 所述去除半成品的孔道内的溶剂的方式
10 为: 对所述半成品进行真空干燥, 或将所述半成品浸渍于第二溶剂中进行溶剂交换, 再真空干燥。

19. 根据权利要求 18 所述制备方法, 其中, 所述第二溶剂选自甲醇、二氯甲烷、乙醇、丙酮中的至少一种。

20. 权利要求 1-9 任一项所述锆基金属-有机框架材料在分离烷烃同分异构体中的应
15 用。

21. 根据权利要求 20 所述应用, 其中, 所述锆基金属-有机框架材料作为吸附剂。

22. 根据权利要求 20 所述应用, 其中, 所述烷烃异构体为己烷同分异构体。

23. 根据权利要求 22 所述应用, 其中, 所述锆基金属-有机框架材料对所述己烷同分异构体的吸附优先顺序依次为: 正己烷、单支链己烷、双支链己烷。

20 24. 一种烷烃同分异构体的吸附分离装置, 其中, 其包括吸附剂, 所述吸附剂为权利要求 1-9 任一项所述锆基金属-有机框架材料。

25. 根据权利要求 24 所述烷烃同分异构体的吸附分离装置, 其中, 所述吸附分离装置包括吸附柱, 所述吸附剂填充于所述吸附柱中。

26. 根据权利要求 24 所述烷烃同分异构体的吸附分离装置, 其中, 所述吸附分离装
25 置的吸附方式选自固定床气相吸附、模拟移动床吸附和移动床吸附中的任意一种, 更优选固定床气相吸附。

27. 一种烷烃同分异构体的吸附分离方法, 其中, 其包括: 使含有己烷同分异构体的混合气或混合液穿过填充有吸附剂的吸附柱, 逐次收集各组分同分异构体, 收集完成后对所述吸附剂进行脱附处理; 所述吸附剂为权利要求 1-9 任一项所述锆基金属-有机框
30 架材料。

28. 根据权利要求 27 所述烷烃同分异构体的吸附分离方法, 其中, 所述脱附采用加

热、真空处理、惰性气体吹扫中的一种或多种方式。

29. 根据权利要求 27 所述烷烃同分异构体的吸附分离方法，其中，吸附温度为 0-200℃，更优选为 20-150℃。

30. 根据权利要求 27 所述烷烃同分异构体的吸附分离方法，其中，吸附中所述混合
5 气的总压为 0-5 bar，更优选为 0.5-1 bar。

31. 根据权利要求 27 所述烷烃同分异构体的吸附分离方法，其中，脱附的温度为 100-200℃。

32. 根据权利要求 27 所述烷烃同分异构体的吸附分离方法，其中，脱附中所述混合
气的总压为 0.05-1 bar。

10 33. 根据权利要求 27 所述烷烃同分异构体的吸附分离方法，其中，所述己烷同分异构体总量占所述混合气或混合液总质量的 70-90%。