

乙烯/乙烷吸附分离的机制、材料与工业化展望

张煦显*

(中国石油蓝海新材料(通州湾)有限责任公司,江苏 南通 226300)

摘要:系统综述了乙烯/乙烷吸附分离技术的最新研究进展,重点介绍了分子筛、金属有机骨架(MOFs)2类主流吸附材料。围绕从分子结构设计出发到分子筛分、 π 络合、门控效应分离机制,剖析了2类材料在材料创制、结构调控及核心瓶颈应用实践等方面的研究现状,总结了乙烯或乙烷优先吸附材料的设计策略与性能特征。研究认为,吸附剂综合性能协同优化、竞争吸附位点精准调控、乙烷优先吸附剂低成本开发等是未来研究方向。

关键词:乙烯;吸附分离;分子筛;MOFs;竞争吸附

中图分类号:TQ028

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2026)08-0066-06

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2026.08.013

Adsorption separation of ethylene and ethane: mechanisms, materials and industrial prospects

ZHANG Xu-xian*

(Blue Ocean New Materials (Tongzhou Bay) Co., Ltd.of CNPC, Nantong 226300, China)

Abstract: The recent advances in ethylene/ethane adsorption separation technology was systematically reviewed, focusing on two mainstream adsorbent materials: molecular sieves and metal-organic frameworks (MOFs). Covering topics ranging from molecular structural design to separation mechanisms such as molecular sieving, π -complexation and gating effects, the paper analyzes the current state of research on these two material classes in terms of material synthesis, structural regulation, and key challenges in practical applications. It also summarizes design strategies and performance characteristics of materials exhibiting preferential adsorption of either ethylene or ethane. The study identifies future research directions toward efficient ethylene/ethane adsorption and separation, including the synergistic optimization of adsorbent performance, precise regulation of competitive adsorption sites, and the low-cost development of ethane-selective adsorbents.

Key words: ethylene; adsorption separation; molecular sieves; MOFs; competitive adsorption

炼化行业加速向化工转型,促进了低碳烯烃(如乙烯、丙烯)的生产,乙烯作为重要的化工原料,2024年全球产能超过2.32亿t。乙烯/乙烷由于物性和结构上的高度相似,沸点差异极小(乙烯169.5 K;乙烷184.6 K),动力学直径十分接近(乙烯4.16 Å;乙烷4.44 Å),极化率、偶极矩/四极矩等参数也高度相似,分离难度大,被列为“七大化工分离难题”之一^[1]。工业上通过深冷分离工艺实现聚合级乙烯的生产,但低温精馏过程需要高分离塔板数(120~180块)和回流比,是低碳烃组分分离能耗最高的单元^[2]。开发节能型乙烯/乙烷分离工艺,对推动炼化行业的可持续发展和绿色转型具有重要意义。

近年来,基于分子筛、金属有机骨架材料(MOFs)等材料对吸附位点的合理设计和结构调控,展现出了优异的乙烯/乙烷吸附分离性能^[3],推动了乙烯/

乙烷吸附分离技术向工业化应用迈进。但是乙烯/乙烷吸附分离技术的工业化应用仍面临一系列关键瓶颈,如吸附剂的吸附容量与分离选择性难以同时提升、规模化制备与成本控制问题,以及工艺系统的匹配与集成难题等。上述问题的解决,依赖于高性能吸附材料的持续研制到工艺集成的系统优化。

本文中围绕乙烯/乙烷吸附分离技术,系统综述了乙烯/乙烷吸附分离的原理,分子筛、MOFs等吸附材料的研制思路及其研究进展,进一步归纳了吸附剂性能评价方法体系,探讨了面向工业化的吸附剂设计合成策略与未来发展方向,以为低碳烯烃高效分离技术的研发提供参考。

1 乙烯/乙烷分离原理

利用乙烯和乙烷分子在分子直径、四极矩、极化率及分子结构特征等细微的物性和结构差异实现选

收稿日期:2026-04-15;修回日期:2026-06-03

作者简介:张煦显(1971-),男,本科,工程师,研究方向为化工炼油领域的工艺过程应用和技术管理,通讯联系人,1991013746@163.com.cn。

择性吸附分离,是高效分离技术发展的理论基础。主要的分离原理包括如下 3 种^[4],①分子筛分效应:基于乙烯(4.16 Å)与乙烷(4.44 Å)动力学直径仅约 0.3 Å 的微小差异,通过将孔口尺寸精确调控在两者之间,实现尺寸排斥分离。当孔径接近临界阈值时,乙烯能够扩散进入孔道,而乙烷因空间位阻被阻挡,从而产生显著的动力学选择性,但“绝对筛分”的理想效果极难实现。②热力学分离:基于乙烯乙烷和吸附剂间作用力差异实现分离,如乙烯 π 键的 HOMO 轨道可向过渡金属阳离子的外层空轨道进行 σ 给予,同时金属离子次外层 d 轨道电子可向乙烯的 π 反键轨道进行 π 反馈,双向电子转移作用使乙烯与金属位点之间形成具有共价特征的可逆配位键(π 络合)。③门控效应:柔性框架材料在一

定压力和特定分子作用下,当客体分子与框架之间的相互作用能达到触发阈值时,配体分子发生构象变化,孔道由“关闭”状态转变为“开放”状态,兼具动力学和热力学结合的作用机制。

2 分子筛类乙烯/乙烷吸附分离材料

分子筛骨架由 SiO_4 或 AlO_4 四面体连接而成。 AlO_4 四面体形成的负电荷需要骨架外的阳离子平衡电荷,通过离子交换的方式为负载过渡金属阳离子提供空间位置及稳定过渡金属阳离子的电荷作用力。其规则的孔径也为分子筛分提供了良好的尺寸选择基础。因此当前分子筛围绕分子筛分、 π 络合或其协同的分离机制开发了一系列的乙烯/乙烷分离吸附(表 1)。

表 1 分子筛和 MOFs 类吸附材料对乙烯/乙烷吸附分离性能

吸附剂	分离机制	C_2H_4 吸附容量/ ($\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$)	C_2H_6 吸附容量/ ($\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$)	选择性	条件
Ag-ZK-5 ^[8]	分子筛分+ π 络合	3.20	—	2.54	298 K、0.1 MPa
CuA ^[11]	分子筛分+ π 络合	2.98	2.57	1.38	288 K、2.0 MPa
Cu@SAPO-RHO ^[13]	分子筛分+ π 络合	3.08	—	22.60	298 K、0.1 MPa
Ag-5A ^[14]	分子筛分+ π 络合	2.00	—	—	303 K、10 kPa
Ag-5A ^[15]	分子筛分+ π 络合	2.80	—	32.10	298 K、-5.3 kPa
Ag-SBA-15 ^[9]	π 络合	1.08	—	21.30	303 K、0.1 MPa
CuCl@HY ^[10]	π 络合	2.14	0.67	67.00	303 K、0.1 MPa
Cu(I)-Y ^[12]	π 络合	4.12	—	28.60	298 K、0.1 MPa
MIL-101-SO ₃ Ag@CMC ^[21]	π 络合	2.23	1.13	25.20	298 K、0.1 MPa
全硅 ZSM-11 ^[16]	范德华力	—	2.64	2.04	273 K、0.1 MPa
无缺陷全硅 BEA ^[17]	范德华力	—	2.27	2.25	298 K、0.1 MPa
羟基功能化 NOTT-300 ^[23]	范德华力	4.28	0.85	48.70	293 K、0.1 MPa
富氮 MAF-49 ^[24]	氢键	—	1.70	9.00	316 K、0.1 MPa
Fe ₂ (O ₂)(dobdc) ^[25]	氢键	—	3.32	4.40	298 K、0.1 MPa
Cu(Qc) ₂ ^[26]	氢键	1.13	2.68	3.40	298 K、0.1 MPa
ZIF-7 ^[28]	门控效应	1.15(~0.25 MPa)	1.15(~50 kPa)	—	—
Zn(ad)(min) ^[30]	门控效应	—	2.80	3.34	298 K、10 kPa

2.1 分子筛分

分子筛分的核心是将吸附材料孔径调节至乙烯和乙烷分子直径之间。Van Zandvoort 等^[5]通过离子交换调控 A 型分子筛孔径,分别制备孔径分别为 2.9、3.8、4.4 Å 的吸附剂,其中 4.4 Å 孔径吸附剂具备较好的乙烯乙烷筛分作用。常见分子筛材料在孔径上难以匹配 4.16~4.44 Å,孔径调节机制除了引入金属离子,还可通过有机分子修饰调节孔径。

Lee 等^[6]通过亲核取代反应将小分子有机亲电试剂共价接枝到 MOR 等沸石的内部孔壁上,孔径从 0.67 nm 收缩至 0.45 nm 以下,乙烯吸附容量为 1.1 mmol/g,而乙烷吸附容量仅 0.021 mmol/g。相比于刚性的孔道静态拦截,柔性孔道的动态识别展现了优异的筛分性能。Bereciartua 等^[7]合成了柔性纯硅 ITQ-55,有双心形笼结构,笼与笼之间通过窄孔窗(2.33 Å×5.71 Å)连接。分子动力学模拟表

明, 乙烯吸附会使孔窗尺寸从 2.38 Å 扩张至 3.08 Å [图 1(a)], 证实了骨架柔性筛分效应, 穿透实验展现了动力学选择性高达 100, 成为领域内的重要进展。

2.2 π 络合

研究表明, Ca^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cu^{+} 、 Zn^{2+} 、 Ag^{+} 等过渡金属离子是通过 π 络合机制吸附乙烯, 其中 Cu^{+} 和 Ag^{+} 因具有独特的 d^{10} 电子构型, 其 d 轨道能级与乙烯的反键 π^* 轨道络合作用力适中, 既能形成稳定的 $\sigma-\pi$ 络合键, 又不会因作用过强而导致吸附不可逆, 成为高选择性吸附乙烯的理想材料。

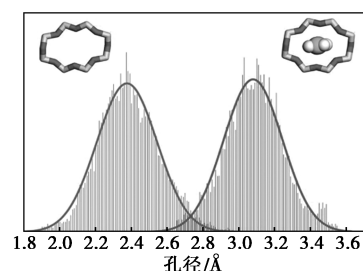
Min 等^[8]通过离子交换将 Ag^{+} 引入 ZK-5 分子筛骨架, 298 K、0.1 MPa 下, Ag-ZK-5 对乙烯吸附容量达 3.2 mmol/g, 乙烷的吸附容量仅为 1.8 mmol/g。Wu 等^[9]在介孔二氧化硅中通过等体积浸渍法负载银离子, 显著提升了乙烯的吸附性能, 吸附容量为 1.08 mmol/g, 乙烯/乙烷选择性达 21.3。银改性的吸附位点无疑是当前吸附性能最佳的乙烯/乙烷分离材料, 但限于银基材料成本较高, 而铜基材料兼具优良的分选性能与低廉的原料成本, 因此铜基吸附剂也得到了广泛关注与深入研究。Gao 等^[10]通过固相分散法在 HY 分子筛中制备不同含量的 $\text{CuCl}@HY$ 吸附剂。铜负载量和性能之间关系为火山型曲线, 其中铜负载量为 5 mmol/g HY 时性能最优, 在 303 K、0.1 MPa 下, 乙烯吸附容量为 2.14 mmol/g, 选择性高达 67, 是纯 HY 分子筛的 15 倍。但络合作用吸附等量热较高 (34.9~70.2 kJ/mol), 介于物理吸附与化学吸附之间, 在 453 K 以上真空条件下, 吸附的乙烯方可完全解吸。

金属离子的负载量和分散性是影响 π 络合类吸附剂性能的关键, 但在 C_2H_4 、 CO 、 H_2 等还原性气氛中和长周期工况下, 保持价态等稳定是保障吸附性能更为重要的关键因素。 Ag^{+} 被还原或 Cu^{+} 发生歧化都会使性能大幅降低, Golipour 等^[11]在 5A 和 13X 表面负载 Cu^{2+} 吸附剂, 吸附选择性仅为 1.38 和 1.06。由于 Cu^{+} 不稳定易歧化, Cu^{+} 吸附位点的构建和稳定是铜基吸附剂研发的关键, 铜价态的精确还原调控及规模化制备均具挑战性。He 等^[12]以甲醇为还原剂在 200℃ 下将 Y 型分子筛负载的 Cu^{2+} 可控还原为 Cu^{+} , 制备的 $\text{Cu(I)}-\text{Y}$ 吸附剂在 298 K、0.1 MPa 条件下静态吸附, 乙烯吸附量可达 4.12 mmol/g, 乙烯/乙烷选择性为 28.6, 吸附性能优异。同年, Bai 等^[13]将制备的 $\text{Cu(II)}@SAPO-RHO$ 通过乙烯作为还原剂预处理, 实现 $\text{Cu(I)}@SAPO-RHO$ 的原

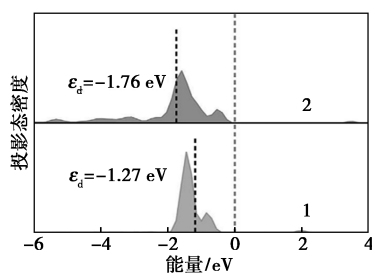
位制备[图 1(b)], 乙烯吸附容量为 3.08 mmol/g, 选择性为 22.6, 动态分离因子达 9.4, 竞争吸附解吸气中乙烯摩尔分数约为 99.01%。

2.3 π 络合与分子筛协同

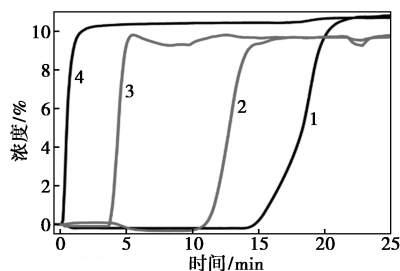
相较于单一的分子筛分和 π 络合吸附, 更多的研究集中在二者的协同作用, 通过对孔径略大于乙烯分子动力学直径的分子筛进行金属改性, 实现孔径调控的同时引入 π 络合吸附位点。Aguado 等^[14]通过银离子交换对 5A 分子筛改性制备 A 型分子筛



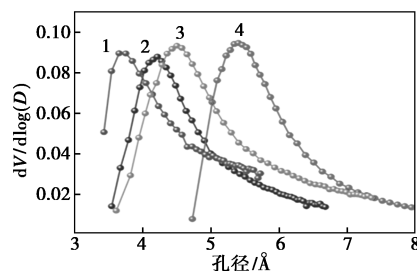
(a) 分子模拟 ITQ-55 吸附乙烯孔径扩展



1—RHO-Cu(I); 2—RHO-Cu(II)
(b) SAPO-RHO 铜离子 PDOS



1— C_2H_4 (AgA); 2— C_2H_6 (AgX); 3— C_2H_4 (AgX); 4— C_2H_4 (AgA)
(c) Ag-5A 乙烯乙烷动态穿透曲线



1—Ag-5A-IMP; 2—Ag-5A; 3—Ag-5A-AT; 4—5A
(d) 银改性 5A 孔径变化

图 1 分子筛乙烯乙烷吸附材料结构调和性能表征

吸附剂,孔径由 4.24~4.84 Å (5A) 收窄至 4.35~4.36 Å (Ag-5A),结合孔筛分作用和银离子的 π 络合作用,乙烯的吸附容量为 2 mmol/g,动态穿透实验中乙烷快速穿透,几乎不被吸附[图 1(c)]。同等条件下,孔径更大的 X 型分子筛 Ag 改性后选择性仅为 2。Liu 等^[15]对 5A 分子筛进行 Ag 改性制备 Ag-5A 吸附剂,部分 Ag^+ 在孔道内形成 Ag_2O 纳米颗粒调节孔结构, Ag_2O 颗粒占据 α 笼八元环中心,使分子筛平均孔径从 5.4 Å 收窄至 4.21 Å [图 1(d)],同时离子交换的 Ag^+ 位点与乙烯形成 π 络合作用,实现了 Ag-5A 吸附剂 π 络合和分子筛分的协同作用。298 K、5.3 kPa 下乙烯吸附容量达 2.8 mmol/g,选择性高达 32.1。

2.4 乙烷吸附

催化裂化/裂解、乙烷脱氢、甲醇制烯烃等工艺所得的烯烃混合物中,乙烷占比多高于乙烯,乙烯优先吸附机制下生产聚合级乙烯需要经过多步吸附-脱附循环,而 π 络合机制较强的吸附热会导致变压吸附容量低、再生能耗高,增加了分离成本和能耗。因此部分研究聚焦到乙烷优先吸附剂的开发。乙烷分子极化率略高于乙烯,吸附剂表面的惰性及弱极性有助于促进乙烷的优先吸附。

由于分子筛表面的位点和孔结构共同决定乙烷和乙烯的吸附,分子筛表面酸性位点会与乙烯有较强的相互作用,Li 等^[16]探究了硅铝比对乙烷/乙烯分离性能的影响,制备了不同硅铝比($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 40, 500, 1\ 500$)的 ZSM-11 吸附剂,随着硅铝比升高,乙烷吸附容量与乙烷/乙烯选择性均随之提升。在 273 K、0.1 MPa 条件下,全硅分子筛 ZSM-11 (1 500) 的乙烷吸附容量最高,为 2.64 mmol/g,选择性为 2.04,优于 ZSM-11 (500) (2.46 mmol/g、1.62) 和 ZSM-11 (40) (2.11 mmol/g、1.23)。Park 等^[17]进一步探究了分子筛硅铝比和硅羟基缺陷位对乙烷吸附的影响,无缺陷的纯硅分子筛表面仅含的 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 与乙烷形成了略强于乙烯的范德华力,优先吸附乙烷,乙烷/乙烯选择性可达 2.25,显著优于含铝 BEA (选择性 0.26) 和含硅醇缺陷位的纯硅 BEA (选择性 1.50)。

通过范德华力优先吸附乙烷吸附剂的开发仍处于探索阶段,其对乙烷的亲合力和吸附容量虽然基本可观,但乙烯乙烷极化率相近,选择性难控,动态吸附过程中乙烷乙烯的穿透时间间隔短,难以实现乙烷的选择性吸附,距离工业应用仍有较远的距离。

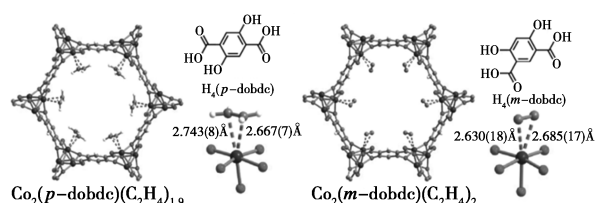
3 MOFs 类乙烯乙烷吸附分离材料

MOFs 由金属离子与有机配体通过配位键自组装形成,其结构区别于分子筛的 SiO_4 、 AlO_4 共价键骨架结构。在乙烯乙烷分离中,MOFs 的调控方法主要包括:不饱和金属节点调控,形成 π 络合吸附位点;基于配体调控表面对乙烯乙烷的亲合力;基于柔性骨架调控吸附位点的空间几何分布及孔结构(表 1)。相较于分子筛,MOFs 配体加强了对金属节点的电子结构、化学环境的调控,丰富了对乙烯乙烷的吸附作用力,为选择性调控提供了分子级设计空间。但配位键骨架结构的不稳定性也极大地限制了其应用。MOFs 吸附分离乙烯乙烷的研究仍以优先吸附乙烯为主,优先吸附乙烷的研究较少。

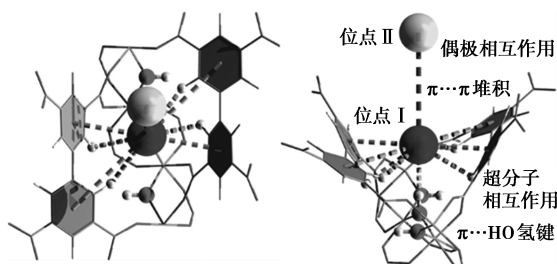
3.1 MOFs 类乙烯优先吸附剂

2013 年,Geier 等^[18]研究了金属离子和 2,5-二羟基-对苯二甲酸配位 MOFs 对乙烯乙烷的吸附性能,利用配位不饱和 M^{2+} 阳离子位点吸附乙烯,通过中子粉末衍射结合 Rietveld 精修,明确 MOF 骨架结构及烃类吸附位点,证实了乙烯通过金属- π 键相互作用被吸附。2017 年,Bachman 等^[19]进一步调整配体羟基取代位置[图 2(a)],提升了金属位点的电荷密度,进而强化了 M^{2+} 与乙烯分子 π 电子的相互作用,促进乙烯吸附容量从 6.3 mmol/g 提升至 7 mmol/g 以上,乙烯/乙烷选择性 25,乙烯吸附热为 47~52 kJ/mol。除了 MOFs 骨架金属离子,也有研究通过负载引入金属 π 络合吸附位, Sun 等^[20]在 $\text{NH}_2\text{-MIL-125}$ 骨架中引入 Cu^+ ,利用 $-\text{NH}_2$ 和 Cu^+ 的配位调控 Cu^+ 电子构型,降低乙烷的吸附亲和力。Li 等^[21]通过 MIL-101- SO_3H 骨架磺酸基团固定负载 Ag^+ ,得到高分散的 Ag^+ 吸附位点,提升乙烯吸附性能。

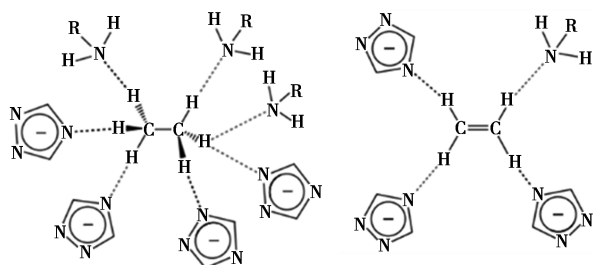
配体极性基团对乙烯的吸附作用也是重要调控手段,Zhang 等^[22]通过机器学习对 MOFs 有机配体进行高通量筛选,发现乙烯分子 π 电子电荷转移效应被配体上的氨基、羧基等极性基团选择性吸附,而乙烷则通过与配体中芳环之间的色散相互作用优先吸附。Yang 等^[23]合成了羟基功能化的 NOTT-300,中子表征以及量子化学计算揭示该 MOF 骨架内 $-\text{OH}$ 是主要的乙烯吸附位点[图 2(b)],且吸附态的乙烯分子间偶极相互作用进一步增强吸附作用力,乙烯等量吸附热从 16 kJ/mol 持续提升至 28 kJ/mol,乙烯吸附容量达 4.28 mmol/g,选择性高达 48.7,此类弱吸附作用再生能耗低。



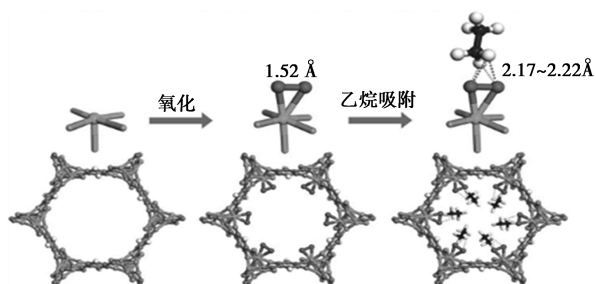
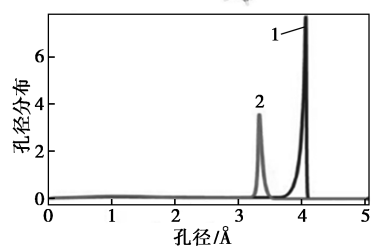
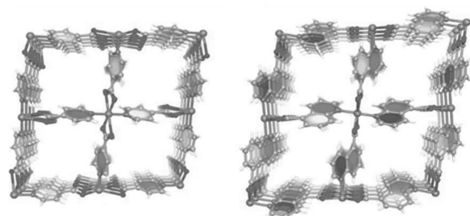
(a) 配体-OH 取代为调控乙烯乙烷吸附



(b) NOTT-300 骨架-OH 吸附位



(c) MAF-49 对乙烯乙烷吸附作用

(d) Fe₂(DOBDC) 开放 Fe²⁺ 位点过氧化封闭乙烯吸附位1—Cu(ina)₂; 2—Cu(Qc)₂

(e) 配体芳香环数量调控孔径和乙烷吸附位

图2 MOFs 材料乙烯乙烷吸附分离调控策略

3.2 MOFs 类乙烷优先吸附剂

MOFs 类乙烷优先吸附剂主要通过构建相较于乙烯更强的主客体作用或门控效应实现。MOFs 微孔孔道内的芳香环共轭结构和高电负性杂原子可与烃类分子形成 C—H... π 色散作用和弱氢键,而乙烷四面体空间构型及更多的氢原子数量使作用力更强,可以实现热力学驱动的乙烷优先吸附^[22]。

Liao 等^[24]构筑了孔径小且富含未配位 N 为位点的 MAF-49,与乙烷形成多重 C—H...N 氢键;而乙烯因分子构型限制,仅能形成更弱、更少的氢键作用[图 2(c)],从而实现乙烷优先吸附,但乙烷吸附容量仅 1.7 mmol/g。Li 等^[25]进一步将 Fe₂(DOBDC) 的 Fe²⁺ 位点过氧化处理形成 Fe₂(O₂)(DOBDC),巧妙地将乙烯吸附 Fe²⁺ 位点封闭[图 2(d)],过氧位点与乙烷形成 C—H...O 氢键。除了氢键作用,Lin 等^[26]通过配体单芳香环的 4-吡啶甲酸和双芳香环的喹啉-5-羧酸变化,研究孔限域作用下芳香环氢键作用对乙烷的吸附效应。更大尺寸配体喹啉-5-羧酸将孔径从约 3.5 Å×5.5 Å 降至约 2.5 Å×4.5 Å [图 2(e)],更适配于乙烷分子直径,在限域空间中增加了立体构型的乙烷 C—H... π 相互作用,而平面构型的乙烯氢键作用力更弱,乙烷吸附容量从 1.47 mmol/g 提升至 2.68 mmol/g,选择性从 1.3 提升至 3.4。Pei 等^[27]采用了相似策略,在萘、蒽富芳香环配体中通过优化孔径(4.4 Å)实现乙烷的优先吸附。理论计算表明,适配的孔径尺寸限域及孔表面丰富的非极性芳香环可提高乙烷吸附的性能。

除了热力学吸附外,基于 ZIF 等 MOFs 材料柔性骨架配体构象变化调节孔径大小的门控效应也成为乙烷动力学分离技术。2010 年, Gucuyener 等^[28]首次利用 ZIF-7 苯并咪唑配体的构象旋转,允许大于其静态孔径(3 Å)的分子进入孔道。乙烷触发配体旋转的压力比乙烯更低,在 40~60 kPa 时吸附量从约 0.2 mmol/g 跃升至 1.5 mmol/g,而乙烯在 0.2~0.3 MPa 下吸附量才跃升至约 1.5 mmol/g,形成了乙烷优先吸附的操作窗口。但乙烯乙烷均为弱极性小分子且与配体作用力弱,设计乙烷触发配体构象变化的难度较大,近年来仅有 X-dia-1-Ni_{0.89}Co_{0.11}^[29]、TYUT-17^[30]等少数 MOFs 材料实现了乙烷的门控效应吸附。

4 结论与展望

系统综述了分子筛与金属有机框架(MOFs)材料在乙烯/乙烷吸附分离领域的研究进展,并着重从

孔径筛分效应与热力学分离机制角度,阐述了其设计思路及应用潜力。当前,基于 π 络合作用的 Ag^+ / Cu^+ 改性分子筛虽已取得显著进展,但仍面临脱附能耗偏高、综合性能难以协同优化的瓶颈;MOFs材料虽展现出更为优异的分离性能,然其在长周期工况下的骨架稳定性不足,仍是制约实际应用的主要障碍。未来研究应重点关注以下4个方向:①吸附剂综合性能的协同优化,需平衡孔径筛分效应与传质阻力、弱物理吸附与选择性、 π 络合强吸附与脱附能耗之间的矛盾关系,同步提升吸附容量、选择性、动力学性能及长期稳定性;②竞争吸附位点的表面调控,在强化目标组分吸附作用的同时,应深入探究对非目标组分吸附的排斥机制;③乙烷吸附剂的研发,一步分离得到高纯乙烯虽然具备显著的应用优势,但在分离性能提升、低成本规模化制备方面仍有较大改进空间;④原料杂质、再生条件和长周期工况下吸附材料稳定性提升。上述方向的突破,将为乙烯/乙烷吸附分离技术的工业化进程提供关键支撑。

参考文献

- [1] 李旭飞, 闫保有, 黄维秋, 等. 金属有机骨架及其复合材料基于筛分复合效应的 C_2 分离的研究进展[J]. 化学学报, 2021, (4): 459–471.
- [2] Anwar F, Khaleel M, Wang K, *et al.* Selectivity tuning of adsorbents for ethane/ethylene separation: A review[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2022, 61(34): 12269–12293.
- [3] 程敏, 王诗慧, 罗磊, 等. 面向乙烷/乙烯分离的金属有机框架膜的大规模计算筛选[J]. 化学学报, 2022, (9): 1277–1288.
- [4] Lv D, Zhou P, Xu J, *et al.* Recent advances in adsorptive separation of ethane and ethylene by C_2H_6 -selective MOFs and other adsorbents[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 431: 133208.
- [5] Van Zandvoort I, van Klink G P M, de Jong E, *et al.* Selectivity and stability of zeolites[Ca]A and [Ag]A towards ethylene adsorption and desorption from complex gas mixtures[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2018, 263: 142–149.
- [6] Lee H S, Kim N S, Kwon D, *et al.* Post-synthesis functionalization enables fine-tuning the molecular-sieving properties of zeolites for light olefin/paraffin separations[J]. Advanced Materials, 2021, 33(48): 2105398.
- [7] Bereciartua P J, Cantín Á, Corma A, *et al.* Control of zeolite framework flexibility and pore topology for separation of ethane and ethylene[J]. Science, 2017, 358(6366): 1068–1071.
- [8] Min J G, Kemp K C, Hong S B. Silver ZK-5 zeolites for selective ethylene/ethane separation[J]. Separation and Purification Technology, 2020, 250: 117146.
- [9] Wu C, Wang J, Fang Y, *et al.* Comparative study of Ag^+ -based adsorbents performance in ethylene/ethane separation[J]. Journal of Chemical & Engineering Data, 2019, 64(2): 611–618.
- [10] Gao F, Wang Y, Wang X, *et al.* Adsorptive separation of ethylene/ethane mixtures with CuCl@HY adsorbent: Equilibrium and reversibility[J]. Journal of Porous Materials, 2017, 24(3): 713–719.
- [11] Golipour H, Mokhtarani B, Mafi M, *et al.* Experimental measurement for adsorption of ethylene and ethane gases on copper-exchanged zeolites 13X and 5A[J]. Journal of Chemical & Engineering Data, 2020, 65(8): 3920–3932.
- [12] He W, Shen J, Zhang K, *et al.* Incorporation of Cu(I) sites into zeolite via a controllable reduction strategy for ethylene/ethane separation[J]. Inorganic Chemistry, 2025, 64(12): 6236–6242.
- [13] Bai R, Yan N, He G, *et al.* Ethylene pretreatment enhances ethylene adsorption and separation over Cu@SAPO-RHO zeolite[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2025, 64(22): e202501053.
- [14] Aguado S, Bergeret G, Daniel C, *et al.* Absolute molecular sieve separation of ethylene/ethane mixtures with silver zeolite A[J]. Journal of the American Chemical Society, 2012, 134(36): 14635–14637.
- [15] Liu C, Xin M, Wang C, *et al.* Ag_2O nanoparticles encapsulated in Ag-exchanged LTA zeolites for highly selective separation of ethylene/ethane[J]. ACS Applied Nano Materials, 2023, 6(7): 5374–5383.
- [16] Li Y, Wang Y, Bai H, *et al.* Adjusting the Si/Al ratio of high silica zeolites for efficient ethane and ethylene separation[J]. Separation and Purification Technology, 2024, 336: 126154.
- [17] Park J, Cho K H, Kim J, *et al.* Design of olefin-phobic zeolites for efficient ethane and ethylene separation[J]. Chemistry of Materials, 2023, 35(5): 2078–2087.
- [18] Geier S J, Mason J A, Bloch E D, *et al.* Selective adsorption of ethylene over ethane and propylene over propane in the metal-organic frameworks $\text{M}_2(\text{dobdc})$ ($\text{M} = \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}$) [J]. Chemical Science, 2013, 4(5): 2054–2061.
- [19] Bachman J E, Kapelewski M T, Reed D A, *et al.* $\text{M}_2(\text{m-dobdc})$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$) Metal-organic frameworks as highly selective, high-capacity adsorbents for olefin/paraffin separations[J]. Journal of the American Chemical Society, 2017, 139(43): 15363–15370.
- [20] Sun Y, Hu S, Yan J, *et al.* Oriented ultrathin π -complexation MOF membrane for ethylene/ethane and flue gas separations[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2023, 62(43): e202311336.
- [21] Li Z, Wang C, Wang T, *et al.* Shaping of silver-functionalized metal-organic frameworks for efficient separation of ethylene over ethane[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2024, 63(16): 7348–7356.
- [22] Zhang M, Xie Q, Wang Z, *et al.* Data-driven discovery of gas-selective organic linkers in metal-organic frameworks for the separation of ethylene and ethane[J]. The Journal of Physical Chemistry Letters, 2024, 15(18): 4815–4822.
- [23] 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.

侧链芳烃的干扰是重整 C_9 芳烃分离和利用的关键,可通过馏分富集、高效反应、精馏结晶等组合工艺,消除干扰,优化流程,最终获得高值特色的芳烃产品。

参考文献

- [1] 宋彬彬,刘海涛.重整 C_9 芳烃制取偏三甲苯、均三甲苯的技术与产品市场[J].化学工业,2016,34(3):36-39.
- [2] Lim D, Jang J, Kim T, et al. Selective hydrodealkylation of C_9 + aromatics to benzene, toluene, and xylenes (BTX) over a Pt/H-ZSM-5 catalyst[J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2015, 407: 147-151.
- [3] Syed A A, Kehinde E, Sulaiman S A, et al. Kinetics of dealkylation-transalkylation of C_9 alkyl-aromatics over zeolites of different structures[J]. Chemical Engineering Research and Design, 2013, 91: 2601-2616.
- [4] 任慧勇,杨卫兰,张蓓.中国重整 C_9 重芳烃分离和利用机会分析[J].现代化工,2020,40(8):11-14,20.
- [5] 唐卫东.异构化工艺生产均三甲苯技术的改进[J].石油炼制与化工,2004,35(3):22-25.
- [6] 王治琦.分子筛催化偏三甲苯临氢异构化制均三甲苯[D].大连:大连理工大学,2024.
- [7] 刘瑞,谭涓,刘靖,等.富介孔分子筛催化剂催化偏三甲苯非临氢异构化[J].石油学报:石油加工,2024,40(6):1516-1527.
- [8] 宋金锐,梁亚凝,张燕挺,等.两步变温合成纳米堆积 ZSM-5 分子筛及其催化性能[J].石油学报:石油加工,2025,41(2):489-497.
- [9] 张红智.多级孔 ZSM-5 分子筛的合成及偏三甲苯异构化催化性能研究[D].太原:太原理工大学,2023.
- [10] 王福善,杨俊明,张霖,等.偏三甲苯异构化制均三甲苯用 Ag 改性 HZSM-5 催化剂性能[J].石化技术与应用,2023,41(6):433-436,464.
- [11] 王瑞云.催化剂 Ni-Mo/NaOH-H β 的制备及均三甲苯的精制研究[D].南京:南京师范大学,2022.
- [12] 王燕,王明,张旭斌,等.Ni-Mo/HM 上偏三甲苯异构化性能研究[J].化学工业与工程,2016,33(1):35-39.
- [13] 刘瑞.高性能偏三甲苯临氢/非临氢异构化制均三甲苯催化剂的制备与改性研究[D].大连:大连理工大学,2023.
- [14] 张鹏飞,王聪,池红卫,等.偏三甲苯非临氢异构化制均三甲苯工艺的研究[J].石油化工,2005,34(5):441-444.
- [15] 刘平.对一次烷基化法制均三甲苯中烷基化剂和催化剂的研究[J].化工技术与开发,2010,39(4):15-16.
- [16] 刘杰,刘岗. C_9 芳烃催化烷基化法生产高纯度均三甲苯过程与技术改造[J].化工技术与开发,2004,(6):48-49.
- [17] 郭兰芬.不同烷化剂对均三甲苯分离的影响[J].上海化工,2011,36(11):5-8.
- [18] 赵东.利用 MTBE 尾气从 C_9 芳烃中制备高纯均三甲苯[D].天津:天津大学,2005.
- [19] 肖文.重整 C_9 芳烃中提取高纯度均三甲苯[D].湘潭:湘潭大学,2010.
- [20] 曹正国,荆晓平,王福,等. C_8 芳烃烷基化-异构化联产均三甲苯、均四甲苯的方法:CN 113045379[P].2023-09-22.
- [21] 田文彦.用 C_9 芳烃混合物制取高纯度均三甲苯[J].辽宁工学院学报,2001,21(3):55-57.
- [22] 张卫江,李汝贤,张雪梅,等.一种采用丙烯和异丁烯联合烷基化法生产高纯均三甲苯的方法:CN 1775714[P].2006-05-24.
- [23] Amir E M, William R E. Separation of C_9 aromatic hydrocarbons: US 3220933[P].1964-04-06.
- [24] 任海伦,王启超,房峰,等.复合萃取剂加盐萃取精馏分离高纯均三甲苯工艺研究[J].石油化工技术与经济,2023,39(6):23-28.
- [25] 冯海强,傅吉全.萃取精馏分离均三甲苯的实验和模拟[J].石油化工,2011,40(2):157-160.
- [26] 任海伦,房峰,张强,等.一种利用复合溶剂从重整碳九中分离高纯均三甲苯的方法:CN 115557825[P].2023-01-03.
- [27] 冯海强,朱跃辉,高继东,等.一种萃取精馏分离均三甲苯的方法:CN 103121908[P].2015-03-11.
- [28] 尤学民,曹兵,李佳林,等.一种用于对碳九芳烃混合物进行分离的方法及装置:CN 112250536[P].2025-03-25.
- [29] 徐亚荣,许磊,樊金龙,等.碳九重芳烃生产均三甲苯的方法:CN 120025222[P].2025-05-23.■

(上接第 71 页)

- [24] Liao P, Zhang W, Zhang J, et al. Efficient purification of ethene by an ethane-trapping metal-organic framework[J]. Nature Communications, 2015, 6(1):8697.
- [25] Li L, Lin R, Krishna R, et al. Ethane/ethylene separation in a metal-organic framework with iron-peroxo sites[J]. Science, 2018, 362(6413):443-446.
- [26] Lin R, Wu H, Li L, et al. Boosting ethane/ethylene separation with in isoreticular ultramicroporous metal-organic frameworks[J]. Journal of the American Chemical Society, 2018, 140(40):12940-12946.
- [27] Pei J, Wang J, Shao K, et al. Engineering microporous ethane-trapping metal-organic frameworks for boosting ethane/ethylene separation[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2020, 8(7):3613-3620.
- [28] Gucuyener C, van den Bergh J, Gascon J, et al. Ethane/ethene separation turned on its head: Selective ethane adsorption on the metal-organic framework ZIF-7 through a gate-opening mechanism[J]. Journal of the American Chemical Society, 2010, 132(50):17704-17706.
- [29] Wang S, Shivanna M, Zheng S, et al. Ethane/ethylene separations in flexible diamondoid coordination networks via an ethane-induced gate-opening mechanism[J]. Journal of the American Chemical Society, 2024, 146(6):4153-4161.
- [30] Zhang L, Yu B, Wang M, et al. Ethane triggered gate-opening in a flexible-robust metal-organic framework for ultra-high purity ethylene purification[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2025, 64(7):e202418853.■