

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2025 年 6 月 19 日 (19.06.2025)



(10) 国际公布号
WO 2025/124336 A1

(51) 国际专利分类号:

B01J 20/22 (2006.01) **B01J 20/30** (2006.01)
B01D 53/02 (2006.01)

国浙江省杭州市西湖区余杭塘路866号 310058 (CN)。崔希利(CUI, Xili); 中国浙江省杭州市西湖区余杭塘路866号 310058 (CN)。

(21) 国际申请号: PCT/CN2024/137778

(22) 国际申请日: 2024 年 12 月 9 日 (09.12.2024)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:

202311699773.9 2023年12月12日 (12.12.2023) CN

(71) 申请人: 浙江大学 (ZHEJIANG UNIVERSITY) [CN/CN]; 中国浙江省杭州市西湖区余杭塘路866号 310058 (CN)。

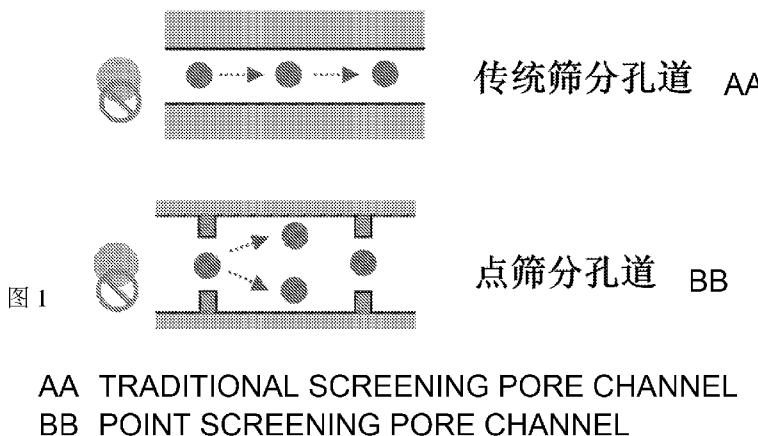
(72) 发明人: 邢华斌(XING, Huabin); 中国浙江省杭州市西湖区余杭塘路866号 310058 (CN)。崔稷宇(CUI, Jiyu); 中国浙江省杭州市西湖区余杭塘路866号 310058 (CN)。杨立峰(YANG, Lifeng); 中

(74) 代理人: 杭州天勤知识产权代理有限公司 (HANGZHOU TIANQIN INTELLECTUAL PROPERTY AGENCY CO., LTD.); 中国浙江省杭州市西湖区竞舟路1号筑品金座501室 310013 (CN)。

(81) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD,

(54) Title: MOLECULAR SIEVE WITH POINT SCREENING STRUCTURE, AND PREPARATION METHOD THEREFOR AND USE THEREOF IN ADSORPTION AND SEPARATION OF PROPYLENE AND PROPANE

(54) 发明名称: 具有点筛分结构的分子筛及其制备方法和在吸附分离丙烯丙烷中的应用



(57) Abstract: Disclosed in the present invention are a molecular sieve with a point screening structure, and a preparation method therefor and the use thereof in adsorption and separation of propylene and propane. The molecular sieve of the present invention is formed by bonding 1,2-ethane disulfonate anions, 4,4'-dipyridyl sulfide and Cu^{2+} via coordinate bond, and has a chemical formula of $[\text{MSL}_2]_\infty$, wherein M represents Cu^{2+} , S represents 1,2-ethane disulfonate anions, L represents 4,4'-dipyridyl sulfide, and ∞ denotes that the molecular sieve is formed by spatially expanding several structural units composed of MSL_2 ; and the molecular sieve in the present invention has local point-like pore channel shrinkage. The preparation method comprises: mixing a Cu^{2+} source, 1,2-ethane disulfonate and 4,4'-dipyridyl sulfide in a reaction solvent for reaction to obtain the molecular sieve with a point screening structure. The present invention has the outstanding advantages of good material stability, high adsorption selectivity, high adsorption capacity, high adsorption rate, easy regeneration, etc., and has a good industrial application prospect.

SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ,
UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的地区
保护): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ,
NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚
(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE,
BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR,
HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO,
PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF,
CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN,
TD, TG)。

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

(57) 摘要: 本发明公开了一种具有点筛分结构的分子筛及其制备方法和在吸附分离丙烯丙烷中的应用。本发明分子筛由1,2-乙烷基二磺酸根阴离子、4,4'-二吡啶硫醚和 Cu^{2+} 通过配位键连接形成, 化学式 $[\text{MSL}_2]_{\infty}$, 其中M表示 Cu^{2+} , S表示1,2-乙烷基二磺酸根阴离子, L表示4,4'-二吡啶硫醚, ∞ 表示分子筛由若干个组成为 MSL_2 的结构单元在空间拓展而成; 本发明分子筛具有局部的点状孔道收缩。制备方法: Cu^{2+} 源、1,2-乙烷基二磺酸盐和4,4'-二吡啶硫醚于反应溶剂中混合反应, 得到具有点筛分结构的分子筛。本发明具有材料稳定性好、吸附选择性高、吸附容量高、吸附速率高、再生容易等突出优点, 具有良好的工业应用前景。

具有点筛分结构的分子筛及其制备方法和在吸附分离丙烯丙烷中的应用

技术领域

本发明涉及分子筛及化工分离技术领域，具体涉及一种具有点筛分结构的分子筛及其制备方法和在吸附分离丙烯丙烷中的应用。

背景技术

丙烯作为石油化工的基石，是世界上产量最大的化学品之一，其下游产品主要包括聚丙烯、环氧丙烷、丙烯腈等，广泛应用于塑料、制药、纺织品、涂料等各个国民经济行业。目前工业上丙烯的生产主要从石脑油裂解的低碳烃混合物中分离制备，而低碳烃分离的关键和技术难点在于分子尺寸接近，物理性质相似乙烯/乙烷，丙烯/丙烷的分离。然而，丙烯与丙烷的结构性质高度相似，仅在不饱和度上存在微小差异，使得丙烯/丙烷分离难度大、能耗高。目前，丙烯丙烷的分离技术主要包括低温精馏、溶剂吸收、膜分离和吸附分离等。其中低温精馏技术的发展最为成熟并在工业上广泛使用，但由于丙烯和丙烷的沸点接近，相对挥发度小，需要在较高的压力（~22 bar）、极低的温度（~160 °C）及大回流比下才能实现分离，且塔板数通常超过 150，存在着能耗高、装置投资大等不足。溶剂吸收法不仅存在着有机溶剂污染大的问题，选择性也较低；膜分离法则由于现有膜的选择性低，且膜的制作工艺复杂、成本高等缺点，限制其工业应用。

吸附分离技术作为一种低能耗、环境友好型的分离技术，适用于结构相似物质的分离，例如低碳烃气体的分离纯化。但现有的吸附材料，如沸石分子筛、活性炭、聚合物、金属有机框架材料等，往往很难精确识别丙烯和丙烷分子间的微小差异，存在着分离选择性低、吸附容量小、稳定性差、吸附速率慢等不足，制约了丙烯/丙烷吸附分离技术的可行性。例如，4A 分子筛虽然可以实现丙烯和丙烷的分子筛分，但存在着常温下丙烯扩散系数（ $10^{-11} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ）过慢的问题，因此只能在 150°C 高温下强化丙烯扩散实现丙烯和丙烷的分离（Separation Science and Technology, 2010, 45: 1252-1259）。金属-有机框架材料作为一种新兴的多孔吸附材料，具有比表

面积大、孔容高以及孔道易进行化学修饰和孔径可以精确调节等突出优点，然而目前广泛研究的 π 络合型框架材料对于混合气的分离性能仍有待提高。例如，Fe-MOF-74 (Science, 2012, 335(6076): 1606-1610) 具有高密度不饱和金属位点，可与丙烯双键 π 电子产生静电作用，但由于孔径较大($\sim 11\text{\AA}$)，对丙烯/丙烷混合气的选择性较低。利用丙烯和丙烷的分子尺寸差异，设计具有合适孔径的丙烯丙烷分子筛材料可以大幅提高丙烯/丙烷的分离选择性，例如 KAUST-7 (Science, 2016, 353: 137-140) 和 Y-abtc (Advanced Materials, 2018, 30: 1805088)，具有合适的孔径，在吸附尺寸较小的丙烯分子的同时可以排斥尺寸较大的丙烷分子。然而目前的丙烯丙烷筛分材料面临着工作容量低，吸附速率慢、再生困难等缺陷。因此设计制备可实现丙烯丙烷分子筛分，兼具高丙烯吸附容量、高丙烯吸附速率、丙烯容易脱附再生的新型多孔材料对于丙烯、丙烷吸附分离技术的开发至关重要。

发明内容

针对上述技术问题以及本领域存在的不足之处，本发明提供了一种具有点筛分结构的分子筛(可记为 ZU-609)，其由具有刚性长条状特征的 1,2-乙烷基二磺酸根阴离子、具有柔性可曲折特征的 4,4'-二吡啶硫醚 (CAS 号 37968-97-1) 以及金属阳离子 Cu^{2+} 通过配位键构成。将含丙烯丙烷的混合物与所述分子筛进行接触，所述分子筛可优先吸附混合物中的丙烯，实现丙烯纯化得到高纯丙烯。本发明通过对分子筛的孔径和孔道形状进行精确的调控构建了一种点筛分结构的分子筛多孔材料 ZU-609，使丙烯高选择性高容量吸附在在孔道中的同时排阻丙烷进入孔道，从而实现高纯丙烯的生产。本发明具有材料稳定性好、吸附选择性高、吸附容量高、吸附速率高、再生容易等突出优点，具有良好的工业应用前景。

一种具有点筛分结构的分子筛，由 1,2-乙烷基二磺酸根阴离子 (有机阴离子)、4,4'-二吡啶硫醚 (有机配体) 和 Cu^{2+} (金属阳离子) 通过配位键连接形成，化学式 $[\text{MSL}_2]_\infty$ ，其中 M 表示 Cu^{2+} ，S 表示 1,2-乙烷基二磺酸根阴离子，L 表示 4,4'-二吡啶硫醚， ∞ 表示所述分子筛由若干个组成为 MSL_2 的结构单元在空间拓展而成；

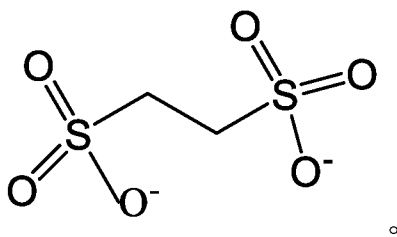
所述具有点筛分结构的分子筛具有局部的点状孔道收缩 (参见图 1)。

在所述具有点筛分结构的分子筛结构中，有机配体通过氮原子与金属

阳离子配位，所有有机配体均为二配位；1,2-乙烷基二磺酸根阴离子通过氧原子与金属阳离子配位，每个1,2-乙烷基二磺酸根阴离子连接两个金属阳离子；每个金属阳离子与四个不同的有机配体相连，同时与两个氧原子配位。

本发明通过金属阳离子、有机配体与有机阴离子的组合，制备了新型的具有点筛分结构的分子筛材料，实现点筛分结构的分子筛多孔材料孔径的精确调控。丙烯、丙烷分子与具有点筛分结构的分子筛多孔材料 ZU-609 接触时，由于丙烯相比丙烷具有更小的分子尺寸，因此，精确调整的材料孔径使丙烯能够进入具有点筛分结构的分子筛多孔材料中的同时排阻丙烷进入孔道，从而表现出良好的尺寸筛分特性。同时，由于本发明分子筛的结构特征，丙烯分子在孔道中扩散形成的高扩散能垒路径较短（参见图 3）。

本发明所述的 1,2-乙烷基二磺酸根阴离子可表示如下：



本发明所述的具有点筛分结构的分子筛，筛分孔窗截面尺寸为 $4.2 \times 5.1 \text{ \AA}^2$ ，可实现丙烷尺寸排阻。

具有柔性可曲折特征的 4,4'-二吡啶硫醚配体和具有刚性长条状特征的 1,2-乙烷基二磺酸根阴离子有助于构建所述分子筛的大孔隙（参见图 2）。而配体分子上的刚性吡啶环则为筛分窗口的构建创造条件。

本发明所述分子筛还具有 $7.5 \times 8.1 \times 11.1 \text{ \AA}^3$ 的大孔隙，可提供足够空间实现丙烯极高的扩散系数和吸附容量。

丙烯由于具有较小的动力学尺寸可以进入本发明分子筛孔道，而丙烷由于具有较大的动力学尺寸不能进入本发明分子筛孔道，因此，本发明分子筛可实现高效的丙烯/丙烷混合气吸附分离。

本发明还提供了所述的具有点筛分结构的分子筛的制备方法， Cu^{2+} 源、1,2-乙烷基二磺酸盐和 4,4'-二吡啶硫醚于反应溶剂中混合反应，得到所述具有点筛分结构的分子筛。

所述反应溶剂可为水和/或有机溶剂。所述有机溶剂可包括甲醇等。若所述反应溶剂为水和有机溶剂，此时水和有机溶剂的体积比可为 1:1~5。

所述 Cu^{2+} 源可包括氯化物、硝酸化合物等中的至少一种。

所述 1,2-乙烷基二磺酸盐可包括 1,2-乙烷基二磺酸钠等。

所述制备方法中， Cu^{2+} 源、1,2-乙烷基二磺酸盐和 4,4'-二吡啶硫醚的用量摩尔比可以 Cu^{2+} :1,2-乙烷基二磺酸根阴离子:4,4'-二吡啶硫醚计为 1:0.5~3:1~5。

Cu^{2+} 源与所述反应溶剂的用量比可为 1 mol:35~45 L。

在一实施例中，所述混合反应结束后，固液分离，取固体脱除孔道内的溶剂分子，得到所述具有点筛分结构的分子筛。进一步的，所述脱除孔道内的溶剂分子的方式可为利用真空脱附和/或流动气体（ N_2 和/稀有气体如 He、Ar 等）吹扫的方式烘干。

所述的具有点筛分结构的分子筛的制备方法，所述反应可以是溶剂热反应，也可以是滴加过程的界面扩散反应，还可以是直接室温混合反应。

本发明还提供了所述的具有点筛分结构的分子筛在吸附丙烯中的应用。

ZU-609 丙烯吸附性能具有以下特征：丙烯吸附等温显呈现线性吸附等温线型，有利于变压吸附；常温时丙烯在 ZU-609 中扩散系数达 $10.02 \times 10^{-10} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ；ZU-609 在 0.1 bar 和 1 bar 的之间的吸附容量差达 2.0 mmol g^{-1} ；1 bar 时的丙烯/丙烷吸附量比达 22。

丙烯在本发明所述分子筛孔道中的吸附速率快，所述分子筛在动态分离实验中，可在高丙烯丙烷混合气气速下进行操作。

作为一个总的发明构思，本发明还提供了一种吸附分离丙烯丙烷的方法，以所述的具有点筛分结构的分子筛为吸附剂，与含丙烯和丙烷的混合物接触，所述吸附剂选择性吸附丙烯同时排阻丙烷，实现丙烯和丙烷的分离。

本发明可在温和的操作条件下实现丙烯丙烷的高效分离，可从含丙烯和丙烷的混合物中分离得到纯度为 97.0%~99.99% 的丙烯气体。

所述吸附剂与所述含丙烯和丙烷的混合物的接触方式可为固定床吸附、移动床吸附、多塔变压吸附中的任意一种或多种组合。

示例的，所述多塔变压吸附介绍如下：

1) 含有丙烯、丙烷的混合气体经压缩机加压后在恒定压力下送入第 1 个吸附塔进行吸附, 控制第 1 个吸附塔内吸附压力为 1~10 bar, 吸附温度为 25~40℃, 第 1 个吸附塔的出口处直接富集丙烷, 其纯度大于 99.9%。

2) 对第 2 个吸附塔进行置换和抽真空操作, 其余第 3, ..., n ($n \geq 3$) 个吸附塔则进行均压操作; 当第 1 个吸附塔吸附完成时, 第 2 个吸附塔抽真空停止, 第 1 个吸附塔开始对第 2 个吸附塔进行均压操作;

3) 采用上一个循环周期收集到的部分高纯丙烯对第 1 个吸附塔进行回流置换操作, 此时对第 n 个吸附塔进行产品气快速充压并进入吸附阶段;

4) 利用真空泵抽吸的方法对第 1 个吸附塔进行真空解吸, 控制解吸压力为 0~0.1 bar, 出口得到高纯度的丙烯, 纯度可达 99.5%; 出口处的丙烯大部分作为产品, 少量丙烯用来完成下一个循环周期的回流置换;

5) 准备再次升压进行下一个循环。

示例的, 所述固定床吸附介绍如下:

a) 含有丙烯、丙烷的混合气体在一定的吸附温度及压力下以设定流速进入固定床吸附柱中与具有点筛分结构的分子筛接触, 吸附温度为 -30~100℃, 优选为 25~40℃, 吸附压力为 0~10 bar, 优选为 1~5 bar, 丙烷组分吸附速率慢, 吸附量低于丙烯组分, 丙烷组分优先穿透固定床吸附柱, 在吸附柱出口可直接获得丙烷气体;

b) 丙烷组分穿透后, 继续通入原料气进行吸附, 吸附一定时间, 使丙烯吸附前沿不低于床层的 2/3, 或进行至丙烯组分穿透时, 停止通入混合气, 采用升温、减压等方法中的一种或将多种方法结合进行脱附, 脱附温度为 0~40℃, 优选为 30~40℃, 脱附压力为 0.01~1 bar, 优选为 0.01~0.1 bar。采用高纯丙烯或者产品气吹扫置换对丙烯进行进一步提浓, 获得丙烯气体。

所述吸附剂与所述含丙烯和丙烷的混合物的接触吸附过程可为变温吸附和/或变压吸附。

所述含丙烯和丙烷的混合物中可含有 99.8vol%~0.2vol%的丙烯、0.2vol%~99.8vol%的丙烷以及 0~10vol%的其它物质。例如所述含丙烯和丙烷的混合物中丙烯:丙烷:其它物质体积比=50:40:10。其它物质对具有点筛分结构的分子筛吸附分离丙烯/丙烷性能的影响较小。

所述其它物质可包括甲烷、氧气、氮气、氢气、乙烷、乙烯中的至少

一种。

所述吸附剂在完成丙烯吸附后，可采用减压、升温、惰性气体吹扫中的至少一种方式对所述吸附剂进行丙烯解吸，获得丙烯，同时实现所述吸附剂的再生。解吸获得的丙烯纯度可大于 99.95%。

本发明与现有技术相比，有益效果有：

1、本发明采用的具有点筛分结构的分子筛 ZU-609 丙烯吸附等温线为线性，变压吸附容量高（0.1 bar 到 1 bar 的丙烯工作容量高达 2 mmol g^{-1} ，参见图 4），脱附效率高，可在常温惰性气体吹扫或抽真空减压条件下实现完全再生。

2、丙烯丙烷选择性高，实现了丙烯丙烷常温条件下的分子筛分，1 bar 下丙烯丙烷的吸附容量比高达 22（参见图 5）。

3、本发明的具有点筛分结构的分子筛 ZU-609 与其他丙烯丙烷分子筛材料相比，具有更高丙烯扩散系数（参见图 6），可在高气体流速下进行吸附和脱附。

4、本发明的具有点筛分结构的分子筛多孔材料，采用来源广泛、价格低廉的原料制得，合成条件温和，方法简便，重复性好，具有水、热稳定性好、使用寿命长的优点，同时分离性能受水分、硫化物等影响较小。

5、本发明提供的分离方法，可获得纯度达 99.95% 以上的丙烯气体。

附图说明

图 1 为本发明分子筛 ZU-609 点筛分孔道和传统筛分孔道的示意图。

图 2 为本发明分子筛 ZU-609 的结构示意图。

图 3 为丙烯分子在本发明分子筛 ZU-609 孔道中扩散形成的扩散能垒路径图。

图 4 为本发明分子筛 ZU-609 与现有技术公开的一些材料的变压吸附容量图。

图 5 为本发明分子筛 ZU-609 在 298 K 下对丙烯和丙烷的吸附等温线图。

图 6 为本发明分子筛 ZU-609 与现有技术公开的一些材料对丙烯的扩散系数图。

图 7 为实施例 2 的穿透曲线图。

具体实施方式

下面结合附图及具体实施例，进一步阐述本发明。应理解，这些实施例仅用于说明本发明而不适用于限制本发明的范围。

实施例 1

将 1 mol 硝酸铜、1 mol 1,2-乙烷基二磺酸钠及 1 mol 4,4'-二吡啶硫醚共同加入 40 L 甲醇中，在常温下搅拌反应 1 h。反应结束后，25°C 下真空抽滤收集所得固体产品，再在 100°C 抽真空条件下将样品活化脱除孔道内的客体溶剂分子后获得具有点筛分结构的分子筛多孔材料 ZU-609。

ZU-609 材料 298 K 对丙烯和丙烷的吸附等温线如图 5 所示。

实施例 2

将具有点筛分结构的分子筛多孔材料 ZU-609 填装于 10 cm 长的固定床吸附柱中，在 25°C、1 bar 下将丙烯/丙烷混合气（体积比 50:50）以 3.0 mL/min 流速通入床层中进行固定床吸附，流出气体中可获得高纯度丙烷（大于 99.999%）气体，当丙烯穿透时，停止吸附。在常温下，吸附柱采用 3.0 mL/min 氮气吹扫即可解吸附获得纯度大于 99.5% 的丙烯气体，并完成吸附柱的再生，穿透曲线如图 7 所示。

实施例 3

将具有点筛分结构的分子筛多孔材料 ZU-609 产品填装于 5 cm 固定床吸附柱中，在 40°C、5 bar 下将丙烯/丙烷混合气（体积比 40:60）以 0.5 mL/min 流速通入床层中进行固定床吸附，吸附一定时间，待丙烯组分穿透后，停止通入混合气。采用在 25°C 减压到 1 bar 脱附的方式将富集在固定床中的丙烯气组分进行解吸，获得纯度达 99.5% 的丙烯气体。

实施例 4

将具有点筛分结构的分子筛多孔材料 ZU-609 制成颗粒装于固定床吸附柱，在 100°C、10 bar 下将丙烯/丙烷/乙烯/乙烷混合气（体积比 45:45:5:5）以 20 mL/min 通入床层中进行固定床吸附，与吸附剂颗粒充分接触，吸附

一定时间后，待丙烯组分穿透后，停止通入混合气，采用升温到 30℃减压到 0.1 bar 脱附的方式将富集在吸附剂颗粒中的气体进行解吸，然后将解吸得到的气体循环通入固定床中吸附，并在丙烯吸附饱和后进行脱附，解吸获得纯度大于 98% 的丙烯气体。

实施例 5

将具有点筛分结构的分子筛多孔材料 ZU-609 填充于 50 cm 长固定床吸附柱中，在 5℃、4 bar 下以 100 mL/min 流速通入含有少量甲烷的丙烯/丙烷混合气（体积比丙烯:丙烷:甲烷=80:15:5）进行固定床吸附，丙烯优先吸附，在丙烯吸附前沿至床层 2/3 左右时，停止通入混合气，将吸附柱减压至丙烯刚穿透，通入适量高纯丙烯逆向置换，采用升温到 40℃减压到 0.5 bar 脱附的方式将吸附柱中的气体进行解吸，获得纯度达 99.99% 的丙烯气体，并完成吸附材料的再生。

实施例 6

将具有点筛分结构的分子筛多孔材料 ZU-609 填充于 2 根 100 mL 固定床吸附柱中，在 15℃、6 bar 下以 100 mL/min 流速向柱 1 通入含有少量甲烷的丙烯/丙烷混合气（体积比丙烯:丙烷=99.8:0.2）进行固定床吸附，丙烯优先吸附，在丙烯吸附前沿至床层 2/3 左右时，停止通入混合气。排出柱 1 中未被吸附的杂质气体后，对柱 1 用真空泵抽真空至 0.05 bar 获得初步产品气同时完成柱 1 的再生。将初步产品气通入柱 2 进行吸附，在丙烯吸附前沿至床层 2/3 左右时，停止通入混合气。排出柱 2 中未被吸附的杂质气体后，对柱 2 用真空泵抽真空至 0.05 bar 获得产品气同时完成柱 2 的再生。两次吸脱附过程获得纯度达 99.999% 的丙烯气体。

此外应理解，在阅读了本发明的上述描述内容之后，本领域技术人员可以对本发明作各种改动或修改，这些等价形式同样落于本申请所附权利要求书所限定的范围。

权 利 要 求 书

1.一种具有点筛分结构的分子筛，其特征在于，由 1,2-乙烷基二磺酸根阴离子、4,4'-二吡啶硫醚和 Cu^{2+} 通过配位键连接形成，化学式 $[\text{MSL}_2]_\infty$ ，其中 M 表示 Cu^{2+} ，S 表示 1,2-乙烷基二磺酸根阴离子，L 表示 4,4'-二吡啶硫醚， ∞ 表示所述分子筛由若干个组成为 MSL_2 的结构单元在空间拓展而成；

所述具有点筛分结构的分子筛具有局部的点状孔道收缩。

2.根据权利要求 1 所述的具有点筛分结构的分子筛，其特征在于，所述分子筛的筛分孔窗截面尺寸为 $4.2 \times 5.1 \text{ \AA}^2$ ，所述分子筛具有 $7.5 \times 8.1 \times 11.1 \text{ \AA}^3$ 的大孔腔。

3.根据权利要求 1 或 2 所述的具有点筛分结构的分子筛的制备方法，其特征在于， Cu^{2+} 源、1,2-乙烷基二磺酸盐和 4,4'-二吡啶硫醚于反应溶剂中混合反应，得到所述具有点筛分结构的分子筛。

4.根据权利要求 3 所述的制备方法，其特征在于，所述反应溶剂为水和/或有机溶剂；所述有机溶剂包括甲醇；

所述 Cu^{2+} 源包括氯化物、硝酸化合物中的至少一种；

所述 1,2-乙烷基二磺酸盐包括 1,2-乙烷基二磺酸钠；

Cu^{2+} 源、1,2-乙烷基二磺酸盐和 4,4'-二吡啶硫醚的用量摩尔比以 Cu^{2+} :1,2-乙烷基二磺酸根阴离子:4,4'-二吡啶硫醚计为 1:0.5~3:1~5；

Cu^{2+} 源与所述反应溶剂的用量比为 1 mol:35~45 L；

所述混合反应结束后，固液分离，取固体脱除孔道内的溶剂分子，得到所述具有点筛分结构的分子筛。

5.根据权利要求 1 或 2 所述的具有点筛分结构的分子筛在吸附丙烯中的应用。

6.一种吸附分离丙烯丙烷的方法，其特征在于，以权利要求 1 或 2 所述的具有点筛分结构的分子筛为吸附剂，与含丙烯和丙烷的混合物接触，所述吸附剂选择性吸附丙烯同时排阻丙烷，实现丙烯和丙烷的分离。

7.根据权利要求 6 所述的方法，其特征在于，所述吸附剂与所述含丙烯和丙烷的混合物的接触方式为固定床吸附、移动床吸附、多塔变压吸附中的任意一种或多种组合。

8.根据权利要求 6 所述的方法，其特征在于，所述吸附剂与所述含丙烯和丙烷的混合物的接触吸附过程为变温吸附和/或变压吸附。

9.根据权利要求 6 所述的方法，其特征在于，所述含丙烯和丙烷的混合物中含有 99.8vol%~0.2vol% 的丙烯、0.2vol%~99.8vol% 的丙烷以及 0~10vol% 的其它物质；

所述其它物质包括甲烷、氧气、氮气、氢气、乙烷、乙烯中的至少一种。

10.根据权利要求 6 所述的方法，其特征在于，所述吸附剂在完成丙烯吸附后，采用减压、升温、惰性气体吹扫中的至少一种方式对所述吸附剂进行丙烯解吸，获得丙烯，同时实现所述吸附剂的再生。

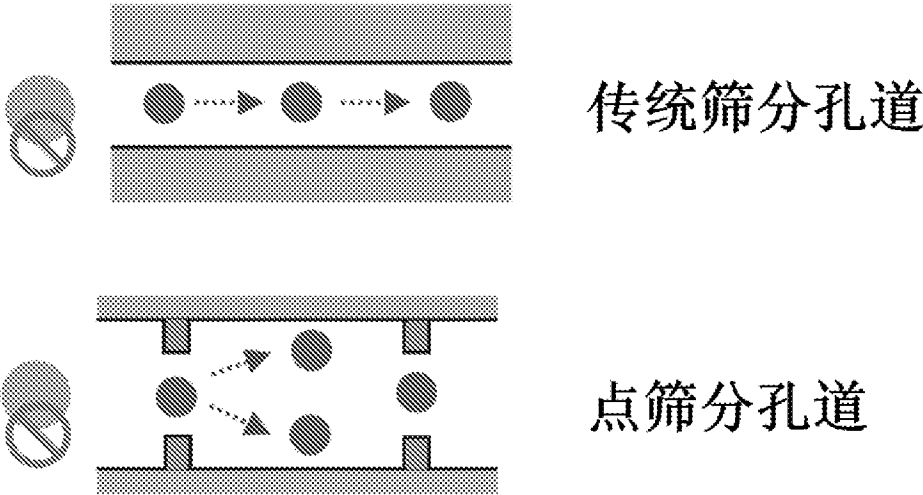


图 1

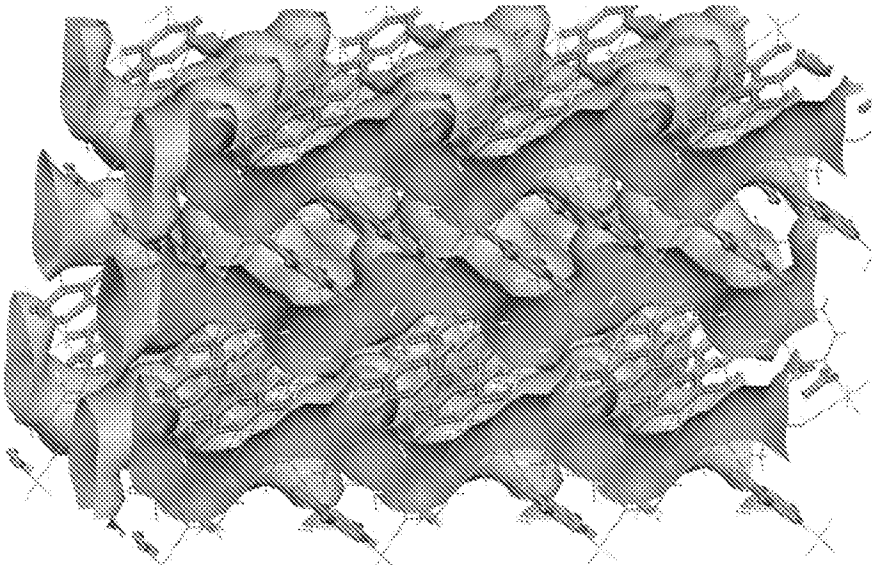


图 2

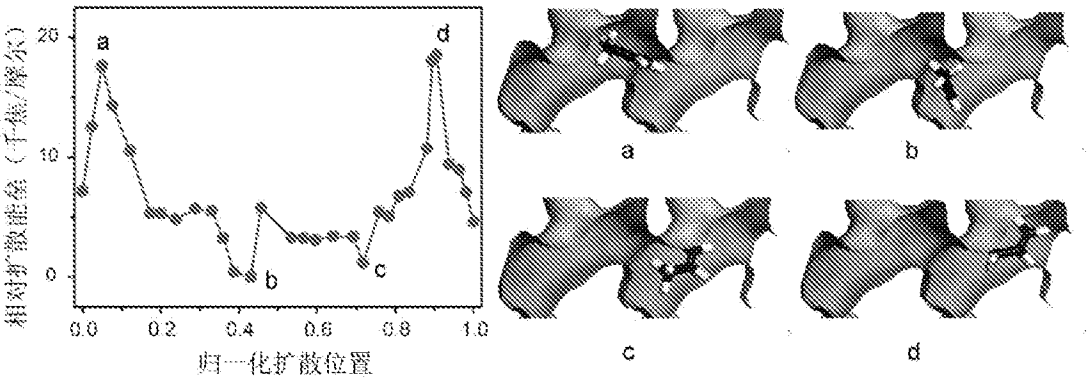


图 3

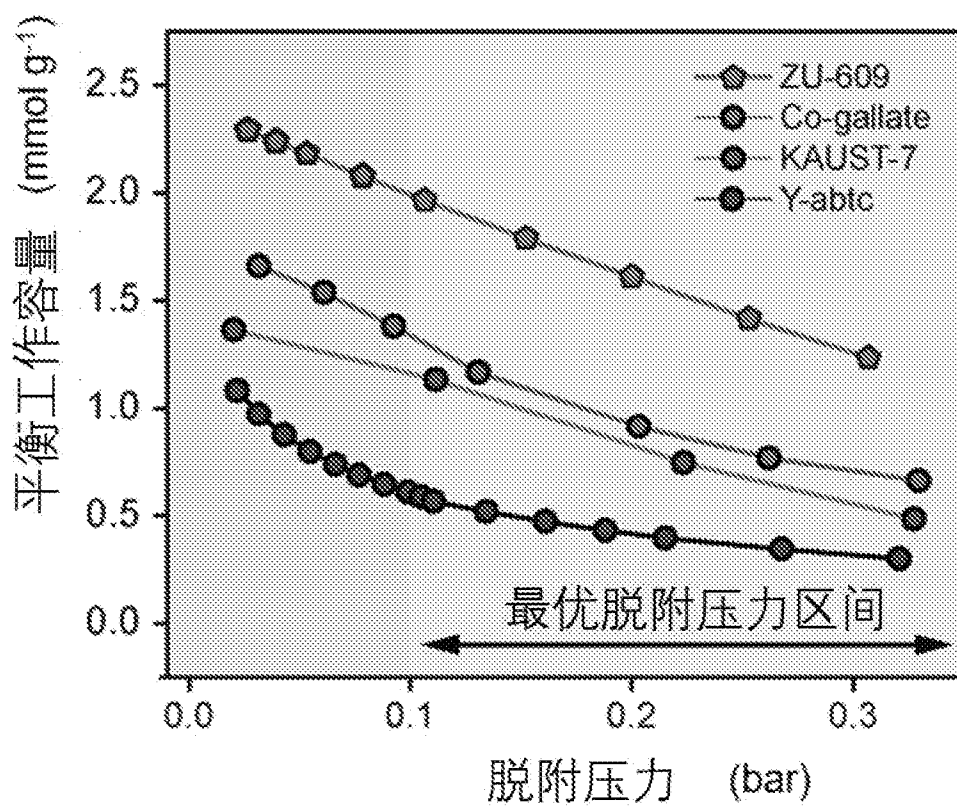


图 4

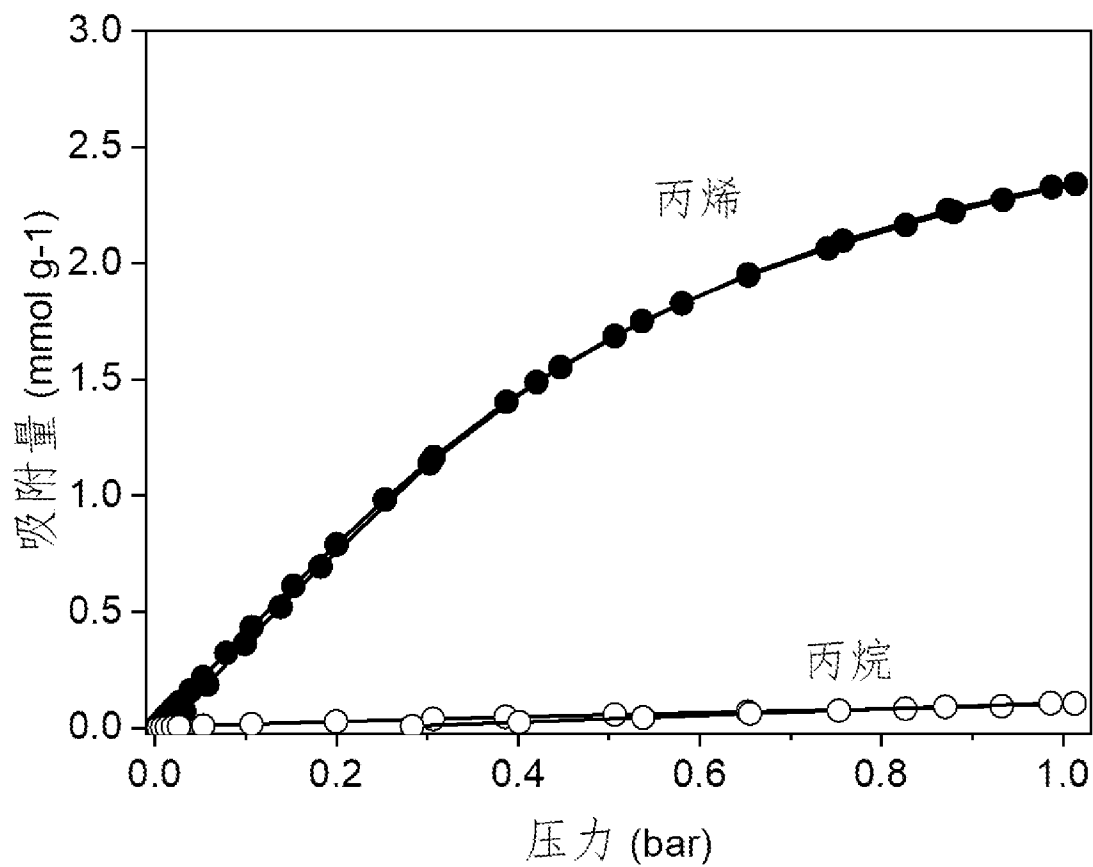


图 5

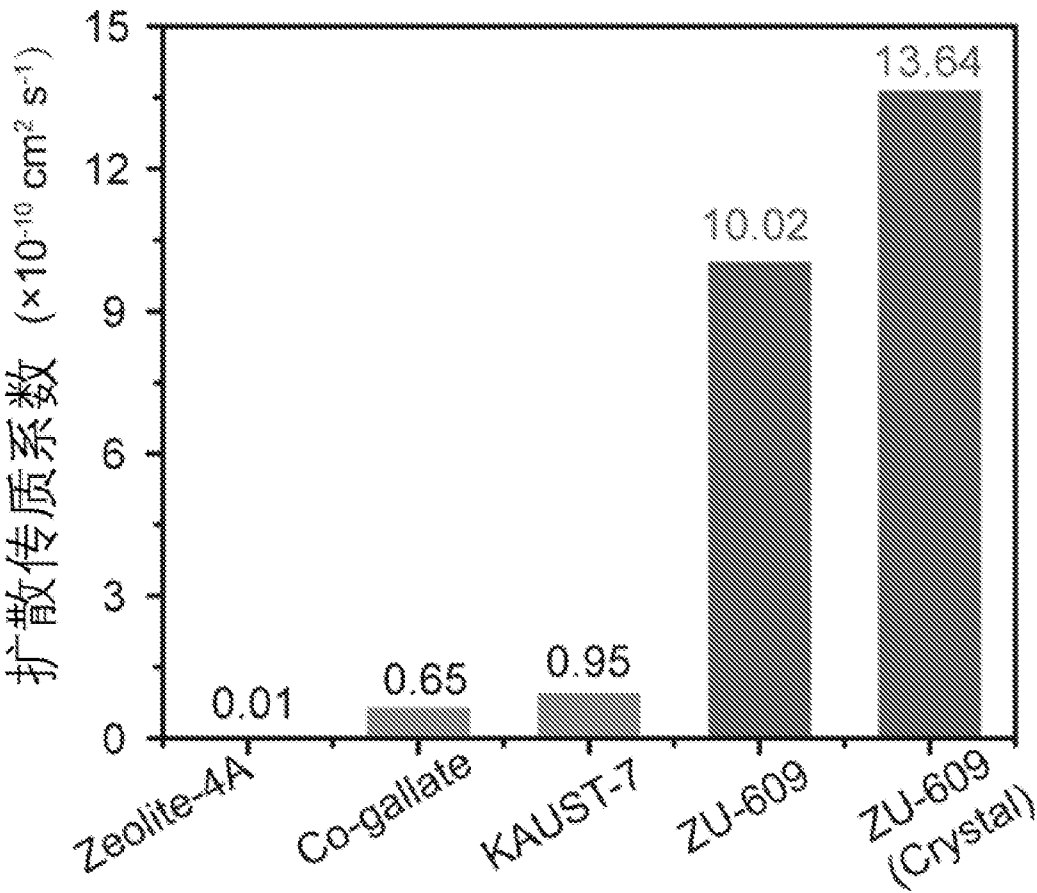


图 6

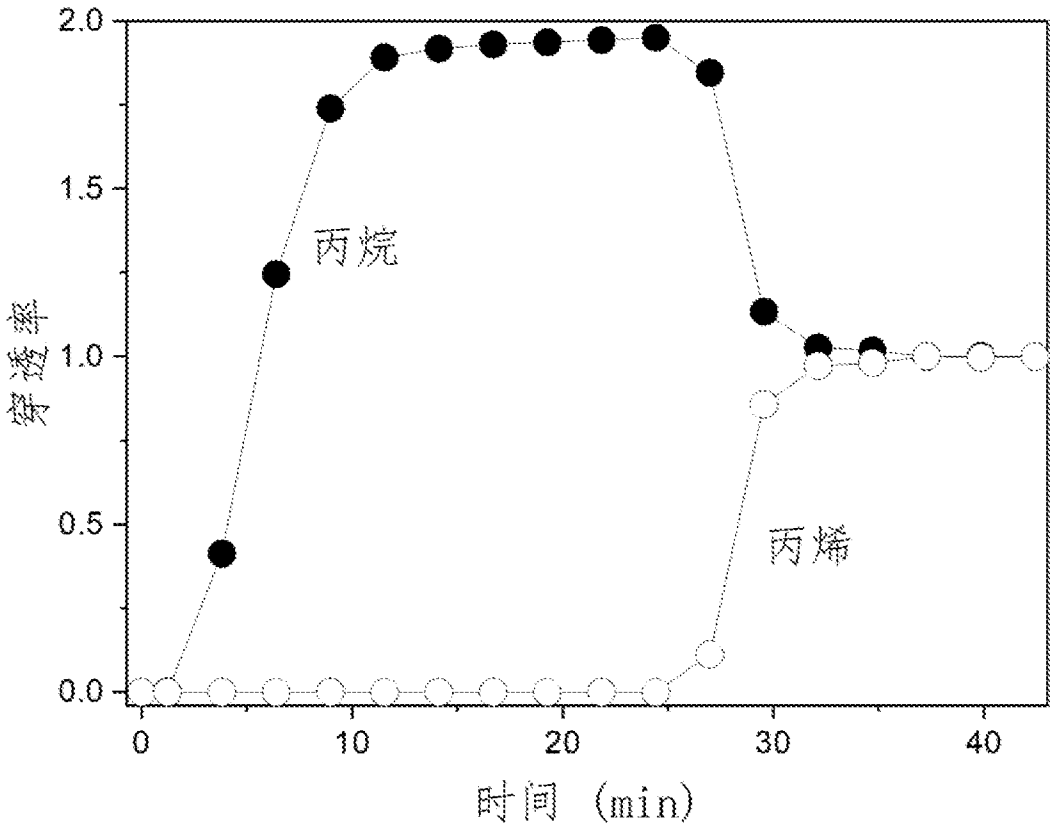


图 7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2024/137778

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER B01J20/22(2006.01)i; B01D53/02(2006.01)i; B01J20/30(2006.01)i According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC: B01J B01D C07F C07C Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CNABS; DWPI; WPABS; CNKI; CNTXT; USTXT; WOTXT; EPTXT; ISI Web of Science: 邢华斌, 崔稷宇, 杨立峰, 崔希利, 浙江大学, 点筛分, 丙烯, 丙烷, 分离, 铜, 乙烷基二磺酸盐, 二吡啶硫醚, 联吡啶硫醚, 收缩, point sieving, propylene, propane, separation, copper, Cu, ethanedisulfonate, EDS, dipyrityl sulfide, DPS, MSL2, shrinkage, ZU-609		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 117718013 A (ZHEJIANG UNIVERSITY) 19 March 2024 (2024-03-19) claims 1-10	1-10
PX	CUI, Jiyu et al. "A Molecular Sieve with Ultrafast Adsorption Kinetics for Propylene Separation" <i>Science</i> , Vol. 383, 14 December 2023 (2023-12-14), pages 179-183, and supplementary information, pages S1-S75 ISSN: 0036-8075, page 179, right-hand column, paragraph 2 to page 182, left-hand column, paragraph 1, and supplementary information, page S1, paragraph 1 to page S8, last paragraph	1-10
A	CN 116408051 A (PETROCHINA CO., LTD. et al.) 11 July 2023 (2023-07-11) description, paragraphs 60-114	1-10
A	CN 106279213 A (TONGJI UNIVERSITY) 04 January 2017 (2017-01-04) description, paragraphs 4-27	1-10
☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "D" document cited by the applicant in the international application "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 24 February 2025		Date of mailing of the international search report 03 March 2025
Name and mailing address of the ISA/CN China National Intellectual Property Administration (ISA/CN) China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District, Beijing 100088		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2024/137778

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 114433028 A (CHN ENERGY GROUP NINGXIA COAL INDUSTRY CO., LTD. et al.) 06 May 2022 (2022-05-06) description, paragraphs 7-17	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2024/137778

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
CN	117718013	A	19 March 2024	None	
CN	116408051	A	11 July 2023	CN 116408051	B 21 January 2025
CN	106279213	A	04 January 2017	CN 106279213	B 05 June 2018
CN	114433028	A	06 May 2022	CN 114433028	B 05 April 2024

A. 主题的分类

B01J20/22(2006.01)i; B01D53/02(2006.01)i; B01J20/30(2006.01)i

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

IPC: B01J B01D C07F C07C

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))

CNABS;DWPI;WPABS;CNKI;CNTXT;USTXT;WOTXT;EPTXT;ISL_Web of Science: 邢华斌, 崔稷宇, 杨立峰, 崔希利, 浙江大学, 点筛分, 丙烯, 丙烷, 分离, 铜, 乙烷基二磺酸盐, 二吡啶硫醚, 联吡啶硫醚, 收缩, point sieving, propylene, propane, separation, copper, Cu, ethanedisulfonate, EDS, dipyridyl sulfide, DPS, MSL2, shrinkage, ZU-609

C. 相关文件

类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
PX	CN 117718013 A (浙江大学) 2024年3月19日 (2024 - 03 - 19) 权利要求1-10	1-10
PX	Jiyu Cui 等. "A molecular sieve with ultrafast adsorption kinetics for propylene separation" Science, 第383卷, 2023年12月14日 (2023 - 12 - 14), 第179-183页、补充信息第S1-S75页 ISSN: 0036-8075, 第179页右栏第2段至第182页左栏第1段、补充信息第S1页第1段至第S8页最后1段	1-10
A	CN 116408051 A (中国石油天然气股份有限公司 等) 2023年7月11日 (2023 - 07 - 11) 说明书第60-114段	1-10
A	CN 106279213 A (同济大学) 2017年1月4日 (2017 - 01 - 04) 说明书第4-27段	1-10
A	CN 114433028 A (国家能源集团宁夏煤业有限责任公司 等) 2022年5月6日 (2022 - 05 - 06) 说明书第7-17段	1-10

☐ 其余文件在C栏的续页中列出。

☒ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型:

"A" 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

"D" 申请人在国际申请中引证的文件

"E" 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

"L" 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的)

"O" 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

"P" 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

"T" 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件

"X" 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

"Y" 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性

"&" 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期

2025年2月24日

国际检索报告邮寄日期

2025年3月3日

ISA/CN的名称和邮寄地址

中国国家知识产权局
中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088

授权官员

叶金胜

电话号码 (+86) 0512-88996748

PCT/ISA/210 表(第2页) (2022年7月)

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2024/137778

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利	公布日 (年/月/日)
CN	117718013	A	2024年3月19日	无	
CN	116408051	A	2023年7月11日	CN	116408051 B 2025年1月21日
CN	106279213	A	2017年1月4日	CN	106279213 B 2018年6月5日
CN	114433028	A	2022年5月6日	CN	114433028 B 2024年4月5日