

正戊烷在 ZSM 系分子筛中吸附性质的分子模拟

车小军,李毅梅,周 勇,孙 炜*

(武汉工程大学湖北省新型反应器与绿色化学工艺重点实验室,湖北 武汉 430074)

摘 要:用巨正则系综蒙特卡罗(GCMC)和构型偏倚蒙特卡罗(CBMC)相结合的分子模拟方法,研究了正戊烷在 ZSM 系分子筛[MFI(ZSM-5)、MEL(ZSM-11)、MTW(ZSM-12)]上的吸附性质,模拟的吸附热和文献结果一致,相对误差为 4.8%。在此基础上,模拟了吸附热、Henry 常数、吸附等温线、吸附位等吸附性质,并利用双点 Langmuir 等温线方程对吸附等温线进行拟合,得到了双点 Langmuir 等温线参数。

关键词:正戊烷;吸附;分子筛;分子模拟

中图分类号:O647.3 **文献标识码:**A

0 引 言

沸石分子筛作为一类多孔性材料,其孔径大小在纳米级,且具有一定的结构,是一种应用广泛的纳米微孔材料^[1-2]。分子筛由硅氧(或铝氧)四面体通过共用氧原子而相互连接形成骨架网络,同时又是一类具有均匀晶内孔道的结晶性微孔材料,主要用作吸附剂和催化剂,广泛应用于石油、化工、能源、环保、医药等各行各业,已成为国民经济中一种不可或缺的新材料^[3-4]。高硅沸石 ZSM (Zeolite Socony Mobil)型分子筛中应用最为广泛的为 ZSM-5,与之结构相同的有 ZSM-8 和 ZSM-11 等,它们的结构单元与丝光沸石相似,由成对的五元环组成,无笼状空腔,只有通道,在炼油工业和石油化工中得到广泛应用。

随着计算机的普及和飞速发展,计算机分子模拟方法已逐步发展成为一种强有力的兼具理论研究和实验测定的手段。近年来,它与理论研究及实验测定,逐渐形成了三足鼎立之势^[5]。分子模拟既不是实验方法,也不是理论方法,它是在实验的基础上,构建起一套模型与算法,进而从分子和原子水平上来研究体系的结构和性质^[6]。

Monte Carlo 模拟广泛用于分子筛的吸附性能和分子筛内吸附质分布的研究,其中巨正则系综 Monte Carlo (GCMC)和构型偏倚 Monte Carlo (CBMC)方法已被用于各种几何形状孔结构中的吸附研究中,能够准确地预测吸附等温线、吸附

热、吸附位、扩散途径及分子选择性等^[2,3,7-8]。

本模拟所研究的 ZSM 系分子筛 MFI(ZSM-5), MEL(ZSM 11),MTW(ZSM 12)全部近似考虑为全硅型^[9],用 GCMC 和 CBMC 相结合的方法分别研究了正戊烷在这三种分子筛中的吸附性质。

1 模型和方法

1.1 分子筛的结构

分子筛晶胞参数及孔道数据由文献[10]得到,其中 MFI 型分子筛属正交晶系,晶胞参数 $a=2.002\text{ nm}$, $b=1.990\text{ nm}$, $c=1.338\text{ nm}$,其包含沿 Y 轴方向上彼此平行的直孔道和沿 X 轴方向上的曲折型孔道 2 种孔道,其直孔道大小约 $0.53\text{ nm}\times 0.56\text{ nm}$,其曲折孔道大小约为 $0.51\text{ nm}\times 0.55\text{ nm}$ 。MEL 型分子筛属四方晶系,晶胞参数 $a=2.007\text{ nm}$, $b=2.007\text{ nm}$, $c=1.341\text{ nm}$,十元环孔道尺寸 $0.54\text{ nm}\times 0.53\text{ nm}$ 。MTW 型分子筛属单斜晶系,晶胞参数 $a=2.488\text{ nm}$, $b=0.502\text{ nm}$, $c=2.430\text{ nm}$,十二元环孔道尺寸 $0.57\text{ nm}\times 0.62\text{ nm}$ 。MEL、MOR 分子筛模拟盒子由 $2\times 2\times 4$ 个晶胞构成,MTW 分子筛模拟盒子由 $2\times 6\times 2$ 个晶胞构成,在三维方向上采用周期边界条件限制。

1.2 模拟方法

对于研究烷烃在沸石分子筛中的吸附行为,最自然的系综是恒温、恒体积及恒化学势的巨正则系综,因为巨正则系综 Monte Carlo(GCMC)方法适合用于研究吸附等相平衡行为,Smit^[1]等将

收稿日期:2008-10-06

基金项目:国家自然科学基金(No. 50576028),湖北省教育厅重点项目(No. D20081508)

作者简介:车小军(1983-),男,湖北荆门人,硕士研究生,研究方向:分子模拟。

指导老师:孙 炜,副教授,博士,硕士研究生导师,研究方向:分子模拟。*通信联系人

构型偏倚 Monte Carlo (CBMC) 方法用于在 GCMC 模拟中插入链状分子,使得插入链状烷烃分子的效率大大提高.本模拟将用 GCMC 和 CBMC 相结合的方法对烷烃分子在 ZSM 系分子筛上的吸附进行模拟.GCMC 和 CBMC 方法的模拟细节由文献[11]可知.

模拟时包括以下几种扰动:

a. 链的平动:随机选择一条链使其平移一个随机距离,取链的平动被接受的概率为 50% 的位移为最大平动位移.

b. 链的旋转:随机选择一条链使其旋转一个随机角度,取链的旋转被接受的概率为 50% 的角度为最大旋转角度.

c. 链的插入:随机在某一的位置上增长一条新链.

d. 链节的删除:随机在某一的位置上删除一条链.

e. 部分链增长:随机选择一条链并随机确定位置进行部分链的链节再增长.

1.3 模拟细节

在模拟计算中,正戊烷采用联合原子模型进行描述^[12],并认为分子筛是刚性的,将硅原子的贡献综合加到氧原子的有关参数中,只考虑烷烃分子各基团与分子筛氧原子的相互作用,即将烷烃基团间的相互作用势能及分子筛氧与烷烃基团间的相互作用,以 Lennard-Jones 势表示.

$$U_{ij} = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (1)$$

Lennard-Jones 势能模型参数如表 1 所示^[13].计算中采用周期性边界条件,采用 Atom based 方法确定范德华相互作用,计算吸附质分子之间及吸附质与分子筛骨架的非键相互作用,截断距离为 1.25 nm,截断距离以外的基团作用采用等密度近似长程修正,采用 Ewald 加和方法计算静电相互作用^[14].为使体系达到平衡,进行 1×10^7 步蒙特卡罗计算,其中前 5×10^6 步达到平衡,后 5×10^6 步统计平均值.

表 1 Lennard-Jones 势能模型参数

Table 1 Lennard-Jones interaction parameters used in this work

| 势能类型 | $(\epsilon/k_B)/K$ | σ/nm |
|----------------------------------|--------------------|-------------|
| CH ₃ -CH ₃ | 98.1 | 0.377 |
| CH ₂ -CH ₂ | 47.0 | 0.393 |
| CH ₃ -O | 80.0 | 0.360 |
| CH ₂ -O | 58.0 | 0.360 |

2 结果和讨论

2.1 吸附位

计算了 300 K、压力 1 kPa 下,正戊烷分别在

三种 ZSM 系分子筛上的吸附位.从图 1 可知,正戊烷在 MTW 分子筛中的吸附仅限于十二元环孔道,而 MFI 和 MEL 分子筛在十元环孔道和五元环孔道均有吸附.由此可以推断,正戊烷在 MTW 分子筛中的吸附量小于 MFI 和 MEL 分子筛.

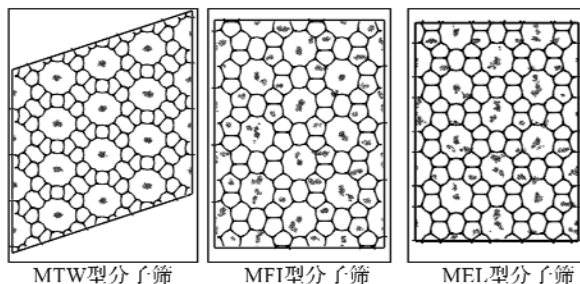


图 1 正戊烷在分子筛(MTW、MFI、MEL)中的吸附位图
Fig. 1 Localization of n-pentane molecules in MTW, MFI, MEL zeolites

2.2 吸附热

吸附热代表吸附过程的热效应,吸附热数据也是了解固体表面与吸附分子之间结合力强弱的重要依据,吸附热 Q^{SF} 的计算可由 Clapeyron 方程推导得到^[15],如下式(2)所示.

$$Q^{SF} = RT \left[\frac{d(\ln p)}{d(\ln T)} \right] \quad (2)$$

其中, R 为气体常数, $J/(mol \cdot K)$; p 为压力, kPa; T 为温度, K.

本研究模拟了 303 K 时正戊烷在 MFI 分子筛中的吸附热为 67.6 kJ/mol, Smit 等^[16]的实验值为 64.5 kJ/mol,与本研究模拟值误差为 4.8%,验证了模拟结果的可靠性.在此基础上模拟了正戊烷在 MEL 和 MTW 分子筛中的吸附热分别为 65.9 kJ/mol 和 60.9 kJ/mol.

2.3 Henry 常数

吸附剂表面覆盖率很低,因而可以认为吸附相呈理想状态时能用 Henry 定律描述吸附现象^[17],该定律认为

$$n = K_H p \quad (3)$$

式中 n 为吸附量, mmol/g; p 为平衡压力, MPa; K_H 是 Henry 常数.

图 2 为模拟得到的不同温度下正戊烷在 MFI、MEL、MTW 分子筛中的吸附 Henry 常数,即压力趋于零时的吸附量与吸附质分压之比.从图 2 中可知 Henry 常数随温度的增加而减小,正戊烷在 MTW 分子筛上的吸附 Henry 常数要小于在 MFI 和 MEL 分子筛上的 Henry 常数,因此,在这三种 ZSM 系分子筛中 MTW 分子筛对正戊烷的吸附性能最差, MFI 分子筛吸附性能最好.

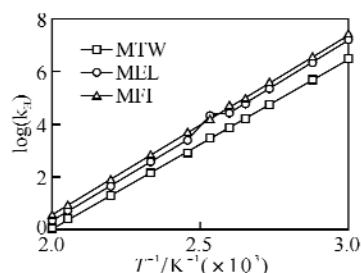


图 2 不同温度下正戊烷在分子筛(MTW、MFI、MEL)中的吸附 Henry 常数

Fig. 2 The Henry constants of n-pentane in MTW, MFI, MEL zeolites at different temperatures

2.4 吸附等温线

模拟了 300 K 和 373 K 下正戊烷在 MFI 分子筛中的吸附等温线,如图 3 所示. 300 K 时正戊烷在三种不同类型分子筛中的吸附等温线,如图 4 所示. 由图 3、4 可知,正戊烷的吸附量随着压力的增加而增加,开始时增加趋势较大,后来渐渐趋于平缓,而且随着温度的升高,吸附量降低.

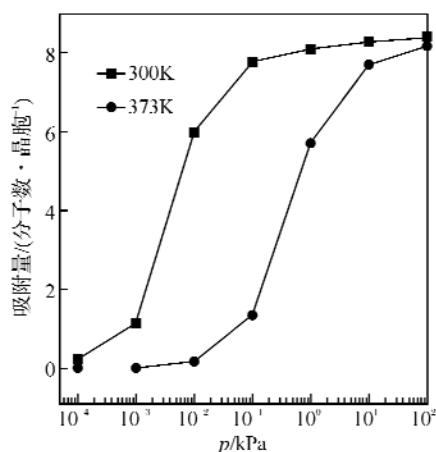


图 3 不同温度下正戊烷在 MFI 中的吸附等温线

Fig. 3 The adsorption isotherms of n-pentane in MFI zeolites at different temperatures

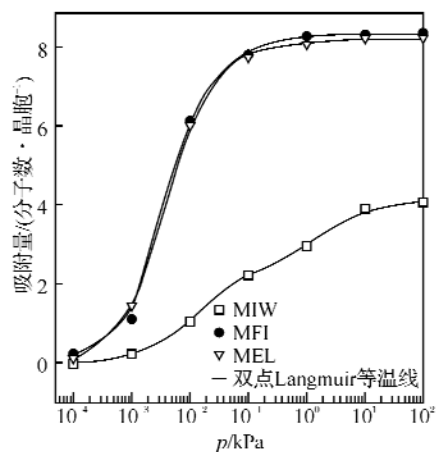


图 4 300 K 时正戊烷在分子筛(MTW、MFI、MEL)中的吸附等温线

Fig. 4 The adsorption isotherms of n-pentane in MTW, MFI, MEL zeolites

采用双点 Langmuir 等温线^[2]模型对 300 K 时正戊烷在三种不同分子筛的吸附等温线进行了拟合,拟合得到的双点 Langmuir 等温线的参数如表 2 所示.

$$\Theta = \Theta_A + \Theta_B = \frac{b_A \Theta_{sat,A} p}{1 + b_A p} + \frac{b_B \Theta_{sat,B} p}{1 + b_B p} \quad (3)$$

式(3)中, p 为压力, b 仅与体系及温度相关,是吸附解吸平衡常数, Θ 为吸附量, Θ_{sat} 为饱和吸附量, A 和 B 分别代表不同的吸附点.由表 1 可知在 MFI 和 MEL 分子筛中 A、B 两种类型的吸附点中的吸附能力几乎是一样的,而对于 MTW 分子筛 $\Theta_{sat,A} < \Theta_{sat,B}$ 且 $b_A < b_B$,B 类型的吸附点上的吸附能力明显要强于 A 类型的吸附点.

表 2 300 K 时正戊烷在分子筛中(MTW、MFI、MEL)的双点 Langmuir 等温线参数

Table 2 Parameters in dual-site Langmuir mode of n-pentane in MTW, MFI, MEL zeolites at 300 K

| 分子筛 | $\Theta_{sat,A}/(\text{分子数} \cdot \text{晶胞}^{-1})$ | b_A/Pa^{-1} | $\Theta_{sat,B}/(\text{分子数} \cdot \text{晶胞}^{-1})$ | b_B/Pa^{-1} |
|-----|--|----------------------|--|----------------------|
| MTW | 1.74 | 0.545 | 2.36 | 83.4 |
| MFI | 4.128 | 232.3 | 4.129 | 232.3 |
| MEL | 4.09 | 244.7 | 4.09 | 244.7 |

3 结 语

采用计算机模拟方法研究了正戊烷在几种 ZSM 系分子筛(MFI, MEL, MTW)上的吸附,得到了有关吸附热、Henry 常数、吸附等温线以及吸附位等信息.计算结果表明,对于正戊烷的吸附分离,MFI 型分子筛吸附性能最好,正戊烷吸附等温线适宜采用双点 Langmuir 等温线方程描述.

参考文献:

- [1] Smit B. Simulating the Adsorption Isotherms of Methane, Ethane, and Propane in the Zeolite Silicalite [J]. J Phys Chem, 1995, 99(15): 5597-5603.
- [2] Vlught T J, Krishna R, Smit B. Molecular Simulations of Adsorption Isotherms for Linear and Branched Alkanes and Their Mixtures in Silicalite [J]. J Phys Chem B, 1999, 103(7): 1102-1118.
- [3] LU Linghong, WANG Qi, LIU Yingchun. The adsorption and localization of mixtures of C-4-C-7 alkane isomers in zeolites by computer simulation [J]. Journal of Physical Chemistry B, 2005, 109(18): 8845-8851.
- [4] Van B J, Krishna R. Entropy effects in adsorption and diffusion of alkane isomers in mordenite: An investigation using CBMC and MD simulations [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2005, 84(1/2/3): 179-191.

- [5] 李以主,刘金晨. 分子模拟与化学工程[J]. 现代化工,2001(07):10-15.
- [6] 刘丹,张晓彤,桂建舟,等. 分子模拟在分子筛催化研究中的应用[J]. 石油化工高等学校学报,2004,17(3):9-12.
- [7] YUE Xiaopeng, YANG Xiaoning. Molecular simulation study of adsorption and diffusion on silicalite for a benzene/CO₂ mixture[J]. Langmuir, 2006,22(7):3138-3147.
- [8] 王巍. 小分子烯烃在丝光沸石上吸附的分子模拟[J]. 石油学报:石油加工,2006,22(3):61-67.
- [9] Nicholas J B, Trouw F R, Mertz J E, et al. Molecular dynamics simulation of propane and methane in silicalite[J]. Journal of Physical Chemistry, 1993,97(16):4149-4163.
- [10] 杨超,赵天波,周涵. 甲苯歧化反应物与产物在ZSM系分子筛孔道中扩散特性的分子模拟[J]. 石油学报:石油加工,2006,22(6):14-19.
- [11] Frenkel, Smit. 分子模拟-从算法到应用[M]. 汪文川译. 北京:化学工业出版社,2002:267-294.
- [12] Smit B, Siepmann J I. Computer Simulations of the Energetics and Siting of n-Alkanes in Zeolites[J]. The Journal of Physical Chemistry, 1994,98(34):8442-8452.
- [13] Vlugt T J, Zhu W, Kapteijn F, et al. Adsorption of Linear and Branched Alkanes in the Zeolite Silicalite-1[J]. J Am Chem Soc, 1998,120(22):5599-5600.
- [14] 吕玲红,王琦,刘迎春. 短链烷烃二元混合物在分子筛上吸附分离的分子模拟[J]. 化学学报,2003,61(8):1232-1240.
- [15] 林鸿波,吴玉龙,杨明德,等. 丙烯环氧化反应组分在TS-1中吸附行为的分子模拟[J]. 石油学报:石油加工,2007,23(6):24-30.
- [16] Smit B, Siepmann J I. Computer Simulations of the Energetics and Siting of n-Alkanes in Zeolites[J]. The Journal of Physical Chemistry, 1994,98(34):8442-8452.
- [17] 周亚平,周理. 超临界氨在活性炭上的吸附等温线研究[J]. 物理化学学报,1997(2):119-127.

Molecular simulation study on the adsorption characteristics of n-pentane in the ZSM series zeolites

CHE Xiao-jun, LI Yi-mei, ZHOU Yong, SUN Wei

(Hubei Key Laboratory of Novel Chemical Reactor and Green Chemical Technology,
Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: Grand Canonical Monte Carlo (GCMC) simulations and Configurational-Bias Monte Carlo (CBMC) simulations have been used for investigating the adsorption properties of n-pentane in ZSM series zeolites, such as MFI (ZSM-5), MEL (ZSM-11) and MTW (ZSM-12). The simulated isosteric heat of adsorption was in good agreement with the experimental data reported in literatures and the relative error was 4.8%. Based on these facts, other properties such as isosteric heat of adsorption, Henry's law constants, adsorption isotherms, potential sites of adsorption were predicted. The adsorption isotherms were described by the dual-site Langmuir equation and the parameters in dual-site Langmuir mode obtained.

Key words: n-pentane; adsorption; zeolites; molecular simulation

本文编辑:张 瑞