

• 研究论文 •

烷烃混合物在 Cu-BTC 中的吸附与分离

陈丹 张丽 刘迎春 王琦*

(浙江大学化学系 杭州 310027)

摘要 用巨正则系综 Monte Carlo (GCMC)和构型导向 Monte Carlo (CBMC)相结合的方法模拟了 298 K 下甲烷-乙烷-丙烷体系以及正丁烷-异丁烷体系在 1,3,5-苯三甲酸铜(II) (Cu-BTC)中的吸附行为. 结果表明, Cu-BTC 对丙烷以及异丁烷的吸附分离都有较好的选择性. 通过我们发展的“材料剖面成像”方法研究了烷烃混合物在 Cu-BTC 中不同压力下的吸附位点, 从而进一步分析了烷烃混合物在 Cu-BTC 中的分离性能. 结果发现, 在吸附过程中主要存在着两种效应, 即能量效应和尺寸效应的竞争. 在甲烷-乙烷-丙烷体系中, 较高压力下, 由于尺寸效应的影响, 丙烷主要吸附在主孔道中, 而对甲烷和乙烷组分, 能量效应占主导地位, 从而导致乙烷主要吸附在四面体孔内, 甲烷则主要吸附在三角形孔窗外. 在正丁烷-异丁烷体系中, 能量效应起主导作用, 从而使异丁烷主要吸附在四面体孔内, 而正丁烷主要吸附在主孔道中.

关键词 烷烃混合物; 吸附; 分离; Cu-BTC; 吸附位点

Adsorption and Separation of Alkane Mixtures in Cu-BTC

CHEN, Dan ZHANG, Li LIU, Ying-Chun WANG, Qi*

(Department of Chemistry, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

Abstract Grand canonical ensemble Monte Carlo (GCMC) and configurational-bias Monte Carlo (CBMC) techniques were combined to simulate the adsorption behavior of methane-ethane-propane and *n*-butane-*i*-butane mixtures at 298 K in copper(II) benzene-1,3,5-tricarboxylate (Cu-BTC). The simulation results demonstrate that for the methane-ethane-propane mixtures propane is preferentially adsorbed, and the amount adsorbed of propane increases to a maximum and then decreases with increasing the pressure, whereas the shorter alkanes are almost not adsorbed at lower pressures and the amount adsorbed increases progressively and exceeds propane as the pressure increases. The selectivity of Cu-BTC to propane increases as the molar fraction of shorter chain components in the gas phase increases. As to the *n*-butane-*i*-butane mixtures, *i*-butane is adsorbed preferentially, the amounts adsorbed of both linear and branched alkanes increase with increasing the pressure and the amount of *i*-butane is greater than that of *n*-butane, the selectivity to *i*-butane is increased as the molar fraction of *n*-butane increases in the gas phase. Furthermore, the adsorption sites of alkane mixtures at various pressures were investigated to understand the adsorption and separation capabilities of Cu-BTC by mCT (Computer Tomography for materials) technique. The adsorption competition between the energy effect and the size effect has been found in the adsorption process. It indicates that at higher pressures propane mainly occupies the main channels due to the size effect while for methane and ethane the energetically favored ethane occupies the tetrahedron-shaped pockets leaving methane locating at the outer sides of the triangular windows. As to the *n*-butane-*i*-butane mixtures, the energy effect is preferential to the size effect, therefore, *i*-butane mainly occupies the tetrahedral pockets while *n*-butane is

* E-mail: qiwan@zju.edu.cn; Fax: 0571-87951895.

Received December 26, 2007; revised April 17, 2008; accepted June 2, 2008.

国家自然科学基金(No. 50576080)资助项目.

located in the main channels.

Keywords alkane mixture; adsorption; separation; Cu-BTC; adsorption site

纳米多孔性材料具有广泛的科学与工业应用^[1]: 作为催化剂, 用于石油、化工、能源、环保等行业; 作为分离剂, 用于气体与空气分离等方面; 作为纳米反应器, 用于传感器、功能材料等领域^[2-4]. 近年来, 金属有机骨架化合物(MOF)由于在气体储存、吸附分离和不对称催化方面^[5-13]的优势, 引起了很多学者的广泛关注. MOF 作为一类具有潜在应用的纳米微孔材料, 它优于其他多孔材料(如分子筛、活性炭等)的主要原因在于它有各种不同的结构和官能团, 因此, 可以通过合理选择连接的有机配体来调节孔径的大小, 进而改变其吸附、分离、催化等性能^[5,14].

在所有合成的 MOF 材料中, 1,3,5-苯三甲酸铜(II) (Cu-BTC)是一种典型的结构, 与其它研究较多的 MOF 如 MOF-5, IRMOF-6 等比较, 它具有两类大小不同的孔道. Cu-BTC 最早由 Chui 等^[11]合成, 已有很多研究表明, Cu-BTC 在气体吸附和气体混合物分离方面有着潜在的应用. 如 Vishnyakov^[15]和 Krungleviciute^[16]等用实验和模拟相结合的方法研究了 Ar 在 Cu-BTC 中的吸附. Wang 等^[17]用实验方法测定了 N₂, CH₄, C₂H₆, CO₂ 等气体在 Cu-BTC 中的吸附等温线, 并认为 Cu-BTC 可用于 CO₂/CO, CO₂/CH₄, C₂H₄/C₂H₆ 混合物的分离. Garberoglio 等^[18]模拟了轻质气体如 Ar, H₂, CH₄ 在 Cu-BTC 及其它 MOF 中的吸附行为, 并将模拟结果与实验结果进行了比较. Nicholson 等^[19]用密度泛函理论(DFT)的方法研究了 C₂H₄ 和 C₂H₆ 与 Cu-BTC 的相互作用力, 发现 Cu-BTC 可以在低压下选择性地分离出 C₂H₄. Yang 等^[20-22]用

GCMC 的方法研究了 CO₂/CH₄/C₂H₆, CO₂/CH₄/H₂, CO₂/N₂/O₂ 体系在 Cu-BTC 中的吸附与分离行为. 但这些研究主要是侧重于简单的小分子气体及其混合物, 而对在石油、化工行业中有重要应用价值的烷烃及其混合物涉及很少. 我们知道, 低分子量烷烃混合物在天然气的净化、分离以及石油催化裂化产物的分离上都有非常重要的应用, 因此, 研究烷烃混合物在不同微孔材料中的吸附与分离性能非常必要. 本文从短链烷烃混合物出发, 研究其在 Cu-BTC 中的吸附与分离行为, 并从分子水平上去探讨吸附与分离的机理. 本文的结果将为 MOF 更广泛地应用于石油、化工领域提供参考.

1 模型和模拟细节

1.1 Cu-BTC 的结构

Cu-BTC 的单个晶胞结构见图 1(a), 从图中可以看出, Cu-BTC 由呈四叶片水车轮状的 Cu₂(COO)₄ 结构单元构成(见图 1(b)), 每个 Cu²⁺ 离子与四个羧酸氧原子配位. 这些结构单元相互连接而形成具有面心立方空间点阵型式的三维立体孔道结构. Cu-BTC 主孔道的尺寸大小为 9 Å, 四面体形孔的大小约为 5 Å, 并通过大小为 3.5 Å 的三角形孔窗与主孔道相连.

1.2 模拟细节

本文采用巨正则系综 Monte Carlo (GCMC)和构型导向 Monte Carlo (CBMC)相结合的方法模拟烷烃混合物在 Cu-BTC 中的吸附行为. 在模拟过程中, 对于烷烃

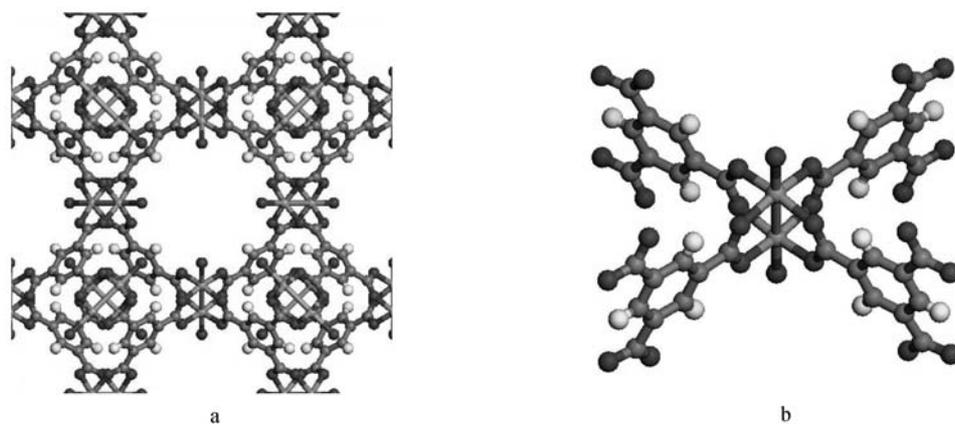


图 1 Cu-BTC 的结构

Figure 1 The structure of Cu-BTC

(a) Unit cell of crystal structure, (100) crystal plane, (b) paddle-wheel dicopper tetracarboxylate Cu₂(COO)₄ building block

分子间的相互作用采用联合原子(UA)法, 即 CH_4 , CH_3 和 CH_2 基团被当作单独的相互作用中心, 而对 MOF 骨架则采用全原子(AA)模型. 烷烃分子之间以及烷烃与 MOF 骨架之间的相互作用势能均用 Lennard-Jones 势表示. 烷烃分子的势能参数取自 Vlugt 等^[23]的工作, MOF 骨架的势能参数采用 Dreiding 力场^[24]的数据, 由于该力场未提供铜离子的参数, 本文采用了全原子通用立场(UFF)^[25]中的参数. 具体的势能参数见表 1. 不同基团之间的相互作用参数由 Jorgensen 混合规则^[26]计算得到. 本文截断半径取 13.8 Å.

表 1 Cu-BTC 骨架原子以及烷烃基团的势能参数

Table 1 Potential parameters for the atoms in Cu-BTC framework and alkyl groups

原子或 Dreiding 力场势能参数			原子或 Dreiding 力场势能参数		
基团	$\sigma/\text{Å}$	$(\epsilon \cdot k_B^{-1})/\text{K}$	基团	$\sigma/\text{Å}$	$(\epsilon \cdot k_B^{-1})/\text{K}$
Cu	3.11 ^a	2.515 ^a	H	2.85 ^b	7.65 ^b
O	3.03 ^b	48.14 ^b	CH_4	3.73 ^d	148.0 ^d
C _{carboxyl}	3.47 ^b	47.84 ^b	CH_3	3.77 ^d	98.1 ^d
C _{benzene}	3.28 ^c	26.52 ^c	CH_2	3.93 ^d	47.0 ^d

^a取自 UFF 力场, ^b取自 Dreiding 力场, ^c来自本文的拟合结果, ^d取自 Vlugt 等^[23]的工作.

模拟过程包括五种基本扰动: 平移分子、旋转分子、部分重生长分子、插入一个分子和随机删除一个分子^[27]. 模拟温度固定在 298 K, 每个状态点都进行 2×10^5 次 Monte Carlo 循环, 其中前 1×10^5 次用来使系统达到平衡, 后 1×10^5 次循环用于统计平均. Cu-BTC 模拟盒子由 8 ($2 \times 2 \times 2$) 个晶胞构成, 在三维方向上采用周期性边界条件, 以消除过分的边界效应的影响.

在 GCMC 模拟中, 我们只模拟吸附相, 而气相被当作一个假想的温度、化学势与吸附相一致的分子库, 模拟体系中的分子与分子库中的分子进行不断交换, 只要成功交换的分子数足够多, 模拟体系与分子库的化学势就会相等, 平衡吸附量就可以计算得到. 但分子模拟得到的是绝对吸附量(n^{abs}), 即平衡状态下吸附剂孔道内被吸附分子总数的所有微观状态的统计平均值.

$$\langle n^{\text{abs}} \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N n_i \quad (1)$$

式中, n_i 为第 i 个位形下的吸附分子数, N 为位形总数. 而实验测得的是过量吸附量(n^{ex}), 即吸附剂孔道内的分子总数 n^{abs} 减去孔道内(与气相密度相同的)气体的分子个数 $n^{\text{g}} (= V^{\text{g}} \rho^{\text{g}})$, 两者之间的关系是:

$$n^{\text{ex}} = n^{\text{abs}} - V^{\text{g}} \rho^{\text{g}} \quad (2)$$

其中 V^{g} 是吸附剂的孔道体积^[18], ρ^{g} 是吸附质分子的气相密度, 可通过 Peng-Robinson 状态方程得到. 在本文中, 为了与实验数据比较, 讨论的都是单个晶胞的过量吸附

量 n^{ex} , 在模拟过程中我们得到的吸附量是一个模拟盒子中吸附分子的个数, 可以通过换算转变成可与实验数据相比较的质量单位 mol/kg. 后文中出现的“吸附量”都是指过量吸附量.

1.3 模型的检验

为了检验采用的模型和程序, 我们在 295 K 下模拟了纯组分甲烷在 Cu-BTC 中的吸附, 并与 Wang 等^[17]的实验数据以及 Garberoglio 等^[18]的模拟结果进行比较. 结果表明, 我们模拟结果与 Garberoglio 等的模拟结果非常吻合, 同时也与实验数据较符合, 见图 2. 由此我们认为本文采用的模型和程序是可靠的.

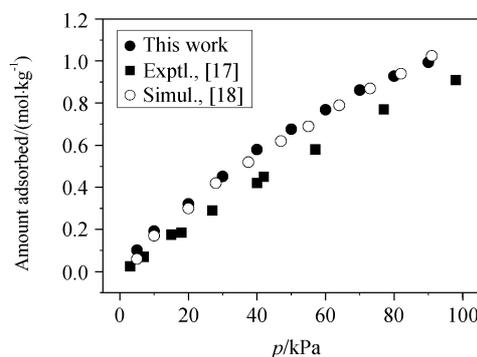


图 2 295 K 下甲烷在 Cu-BTC 中的吸附等温线模拟数据与实验数据的比较

Figure 2 Comparison of the adsorption isotherm for methane in Cu-BTC at 295 K with the experimental data

2 结果与讨论

2.1 吸附等温线和吸附选择性

吸附等温线可以为我们提供被吸附分子(吸附质)在一定温度和压力下的吸附量信息, 这是了解吸附体系的一个很重要的方面. 而吸附分离过程中, 最令人感兴趣的是某种吸附剂对不同组分的吸附选择性, 这是评价某种吸附剂对进料中各组分分离能力的一项重要指标, 本文以吸附剂对某一组分的相对选择性 $\alpha_{A/B}$ 来表示^[28].

$$\alpha_{A/B} = (x_{SA}/x_{SB})(y_{GB}/y_{GA}) \quad (3)$$

式中, x_{SA} 和 x_{SB} 分别为吸附相中组分 A 和组分 B 的摩尔分数, 而 y_{GA} 和 y_{GB} 则是和吸附相平衡的气相中组分 A 和组分 B 的摩尔分数.

本工作对三组分短链烷烃混合物在 Cu-BTC 中的吸附进行了模拟. 图 3 为甲烷-乙烷-丙烷体系在 298 K 下 Cu-BTC 中的吸附行为, 其中图 3(a)为甲烷-乙烷-丙烷体系的吸附等温线, 气相中各组分的摩尔分数分别为 0.33, 0.33, 0.33, 图 3(b)和图 3(c)分别是总压为 100 kPa 时甲烷和乙烷在不同气相组成(摩尔分数)时甲烷-乙烷-

丙烷体系的选择性吸附结果. 从图 3(a)可以看出, 低压下 Cu-BTC 优先吸附丙烷, 但随着压力的升高, 丙烷的吸附量先增加而后降低, 吸附量达到最大值时的压力在 100 kPa 左右. 甲烷和乙烷在较高压力下才被吸附, 且随着压力的升高吸附量增加, 在高压下其吸附量均超过丙烷. 可以发现, 短链烷烃混合物在 Cu-BTC 中的吸附行为与在分子筛中类似^[27]. 从图 3(b)可以看出, 在 Cu-BTC 中丙烷对甲烷的相对选择性 $\alpha_{C_3H_8/CH_4}$ 大于 8, 最高可达到 35, 这说明 Cu-BTC 吸附的丙烷比甲烷要多很多, 并且 Cu-BTC 对丙烷的相对选择性随着甲烷气相摩尔分数的增大而增大. 从图 3(c)可以发现, 在 Cu-BTC 中丙烷对乙烷的相对选择性 $\alpha_{C_3H_8/C_2H_6}$ 大于 2, 最高接近于 4, 虽然没有图 3(b)中相对甲烷的选择性大, 但总体上 Cu-BTC 对丙烷的吸附分离具有较好的选择性, 并且随着乙烷气相摩尔分数的增大选择性增大. 本工作的研究表明, Cu-BTC 可作为分离短链烷烃混合物潜在的吸附材料.

本工作还模拟了异构烷烃正丁烷-异丁烷体系 298 K 下在 Cu-BTC 中的吸附行为, 如图 4 所示. 图 4(a)为 正丁烷-异丁烷体系在 Cu-BTC 中的吸附等温线, 其中正丁烷和异丁烷的气相摩尔分数均为 0.5, 图 4(b)是总压为 1 kPa 的条件下在正丁烷不同气相摩尔分数时的选择性吸附结果. 从图 4(a)可以看出, 在低压下, 正丁烷和异丁烷的吸附量均较少, 但随着压力的升高, 正丁烷和异丁烷的吸附量不断增加, 直至达到饱和吸附. 通过与图 3(a)比较, 可以发现, 正丁烷-异丁烷体系在总压为 5×10^{-4} kPa 时就开始吸附气体分子, 而甲烷-乙烷-丙烷体系要在总压达到 0.05 kPa 时才开始吸附, 这说明 Cu-BTC 吸附气体分子的起始压力随着烷烃碳原子数的增加而降低. 还可观察到 Cu-BTC 优先吸附异丁烷, 且异丁烷的吸附量高于正丁烷. 正丁烷-异丁烷体系在 Cu-BTC 中的吸附行为与在 ISV 分子筛和 MOR 分子筛中的相近^[27]. 从图 4(b)可以发现 Cu-BTC 对异丁烷的相对选择性 $\alpha_{i-C_4H_{10}/n-C_4H_{10}}$ 大于 5.5, 最高接近于 10, 说明 Cu-BTC 对异丁烷的吸附分离具有较大的选择性, 并且随着正丁烷气相摩尔分数的增大而增大. 因此, 我们认为 Cu-BTC 对正丁烷和异丁烷体系具有较好的分离性能.

2.2 吸附位点

为了从分子水平上进一步了解 Cu-BTC 的吸附行为, 本文采用“材料剖面成像”方法(computer tomography for materials, mCT)^[29]研究了吸附质分子在 Cu-BTC 中的吸附位点. 该方法类似于医学中的 CT 技术, 是将分子模拟过程中每经过 100 步 MC 循环所产生的吸附质分子的所有构型全部记录下来, 然后将这些构

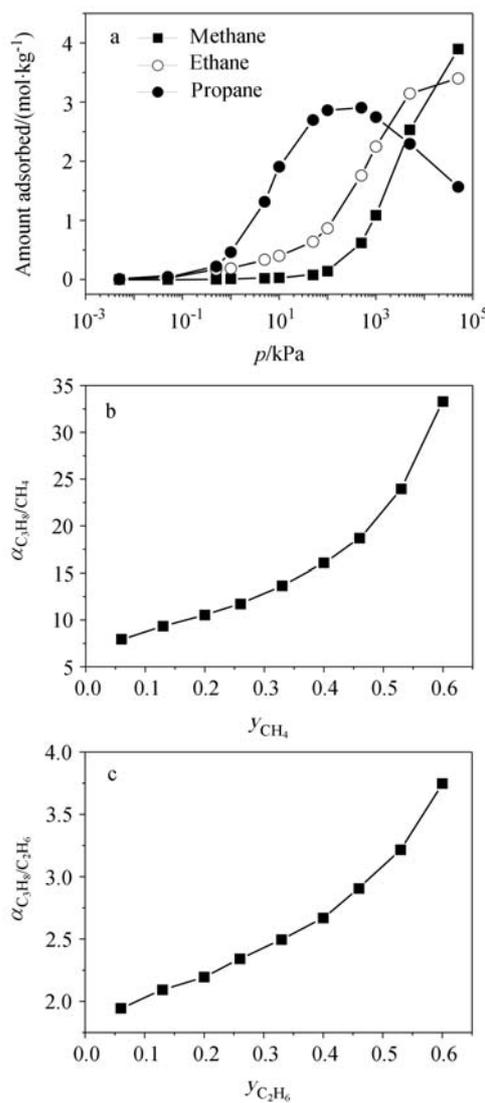


图 3 298 K 下甲烷-乙烷-丙烷体系在 Cu-BTC 中的吸附行为
Figure 3 Adsorption behaviors of methane-ethane-propane mixtures in Cu-BTC at 298 K

(a) Adsorption isotherms; (b) selectivity for propane to methane (the molar fraction of ethane in gas phase was fixed at 0.33); (c) selectivity for propane to ethane (the molar fraction of methane in gas phase was fixed at 0.33)

型进行统计平均后, 观察其在某一剖面上的图像. 这种方法可以在任何位置和任意角度研究吸附质分子在吸附材料(这里为 MOF)中的平均分布信息. 它与其他研究者采用的快照方法^[15,16,20~22]不同的是快照方法得到的是吸附质分子的瞬时分布, 而 mCT 方法是基于吸附质分子的所有构型的统计结果, 因此 mCT 方法能得到更准确、更直观的结果^[29]. 图 5~7 分别表示了不同压力下甲烷-乙烷-丙烷体系中甲烷、乙烷、丙烷在 Cu-BTC 中的吸附位点(为便于观察, 图中只画出了单个晶胞的骨架结构).

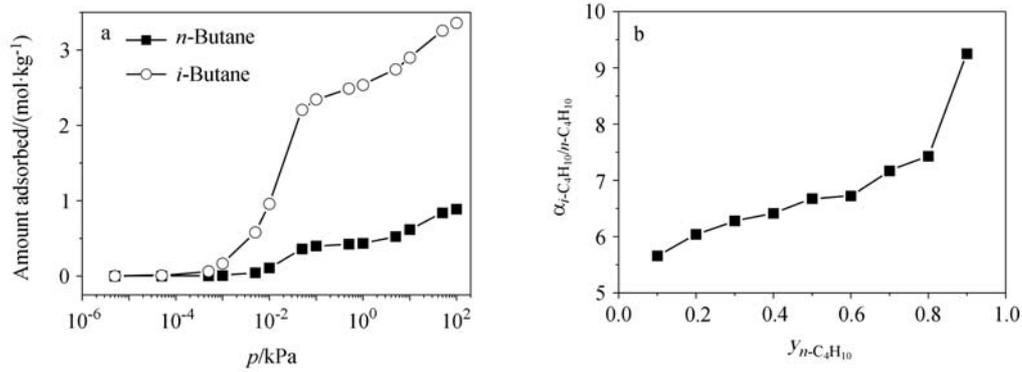


图4 298 K 下正丁烷-异丁烷体系在 Cu-BTC 中的吸附行为
 Figure 4 Adsorption behaviors of *n*-butane-*i*-butane mixtures in Cu-BTC at 298 K
 (a) Adsorption isotherms; (b) selectivity for *i*-butane to *n*-butane

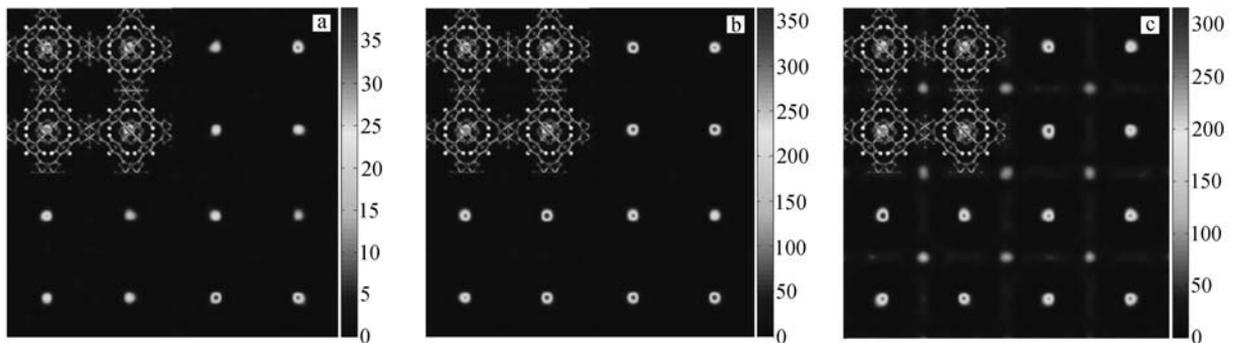


图5 在总压 1 kPa 下甲烷-乙烷-丙烷体系中甲烷(a)、乙烷(b)、丙烷(c)的吸附位点
 Figure 5 Adsorption sites of methane (a), ethane (b) and propane (c) for methane-ethane-propane mixtures at 1 kPa

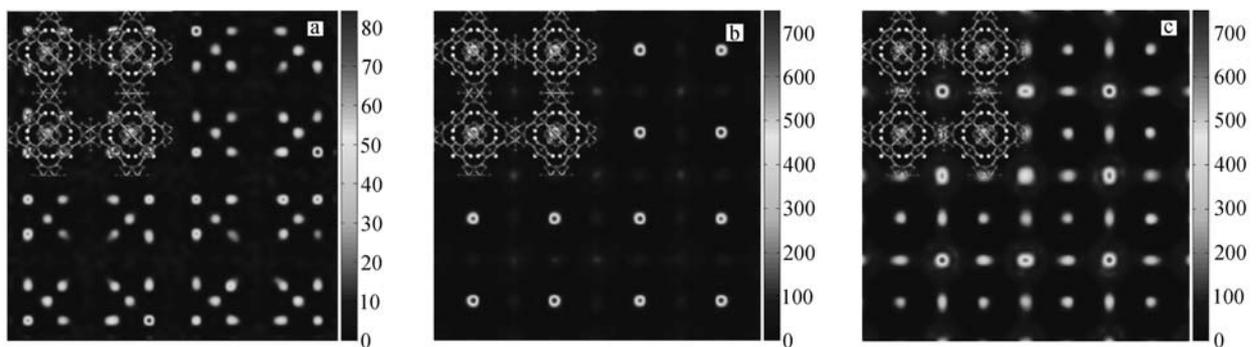


图6 在总压 100 kPa 下甲烷-乙烷-丙烷体系中甲烷(a)、乙烷(b)、丙烷(c)的吸附位点
 Figure 6 Adsorption sites of methane (a), ethane (b) and propane (c) for methane-ethane-propane mixtures at 100 kPa

从图 5 可以看出，低压下甲烷、乙烷和丙烷都主要是吸附在四面体孔内，同时还可以发现有少量丙烷分子开始吸附在主孔道中，这导致低压下丙烷的吸附量明显高于甲烷和乙烷。从图 6 可以看到，随着压力的升高，部分甲烷分子开始吸附在三角形孔窗外接近有机配体的部位，对于乙烷，它只是在四面体孔内的吸附量不断增加，而大部分丙烷分子被吸附在主孔道中。从图 7 还

可以发现，当压力继续升高到 5×10^4 kPa 时，甲烷被完全从四面体孔内挤出到三角形孔窗外，对乙烷来说它在四面体孔内的吸附量逐渐达到饱和后也开始吸附在主孔道中，而丙烷则被完全从四面体孔内排出到主孔道中。通过对这三张图进行详细分析后可以得出结论，由于四面体孔具有较强的静电作用和色散作用，在低压下甲烷、乙烷和丙烷都首先吸附在四面体孔内。这与其他

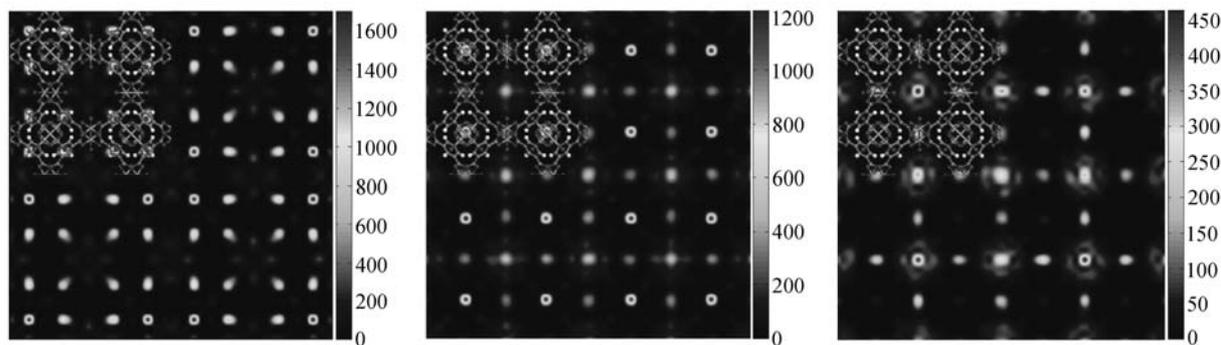


图7 在总压 5×10^4 kPa 下甲烷-乙烷-丙烷体系中甲烷(a)、乙烷(b)、丙烷(c)的吸附位点

Figure 7 Adsorption sites of methane (a), ethane (b), and propane (c) for methane-ethane-propane mixtures at 5×10^4 kPa

研究者用快照方法^[15,16,20~22]得到的 Ar, N₂, CO₂ 等气体在低压下优先吸附在四面体孔内的结果是一致的. 随着压力的升高, 四面体孔内的负载量不断增大, 开始变得拥挤, 如果仅考虑能量效应(吸附质分子与吸附剂骨架的相互作用), 由于丙烷与骨架之间的相互作用大于乙烷, 这样的结果将使丙烷在四面体孔内的吸附量不断增大, 而乙烷则将被排挤到其它的孔道中. 而实际上我们观察到的结果是大部分丙烷分子被吸附在主孔道中, 而乙烷在四面体孔内的吸附量不断增加, 这说明在此过程中不是能量效应占主导, 而是有其它因素在起主要作用. 通过分析, 我们认为是尺寸效应(孔径大小与分子大小的匹配程度)在这里起了主导作用, 由于丙烷的动力学直径(4.3 Å)大于乙烷的动力学直径(4.0 Å), 在尺寸效应的作用下使得丙烷易于被吸附在尺寸较大的主孔道中, 并且随着压力的继续升高而只在主孔道中被吸附. 而乙烷继续被吸附在四面体孔内, 并且吸附量不断增加. 而对甲烷, 我们发现已经有部分甲烷分子开始吸附在三角形孔窗外接近有机配体的部位, 由于乙烷和丙烷的动力学直径均大于三角形孔窗的大小, 因此, 乙烷或是丙烷将不会被吸附, 而甲烷由于尺寸效应的匹配则是可以被吸附的. 加上乙烷与骨架之间的相互作用能比

甲烷大^[20], 从能量效应上考虑, 乙烷在四面体孔内比甲烷更有优势, 因此甲烷被从四面体孔中排挤到三角形孔窗外. 当压力继续升高时, 甲烷则完全从四面体孔内被挤出.

本文还研究了正丁烷-异丁烷体系在 Cu-BTC 中的吸附位点. 图 8 和图 9 表示了不同压力下正丁烷和异丁烷在 Cu-BTC 中的吸附位点(为便于观察, 图中只画出了单个晶胞的骨架结构).

从图 8 和图 9 可以看出, 正丁烷主要是吸附在主孔道中, 而异丁烷则主要吸附在四面体孔内. 从图 9 还可以发现, 随着压力的升高, 正丁烷在主孔道中的吸附量不断增加, 而异丁烷在四面体孔内的吸附量达到饱和后, 也开始吸附在主孔道中. 从上面的讨论可以得出结论, 吸附过程中主要存在着两种效应的竞争, 即能量效应与尺寸效应的竞争. 通过比较正丁烷和异丁烷的动力学直径大小, 发现异丁烷的动力学直径(5 Å)大于正丁烷的动力学直径(4.3 Å), 在尺寸效应的作用下, 动力学直径较小的正丁烷应该吸附在四面体孔内而异丁烷吸附在主孔道中, 但实际情况却正好相反. 因此, 认为产生这种“逆转”现象的原因是能量效应占据了主导地位, 异丁烷与骨架之间的相互作用强于正丁烷与骨架之间的

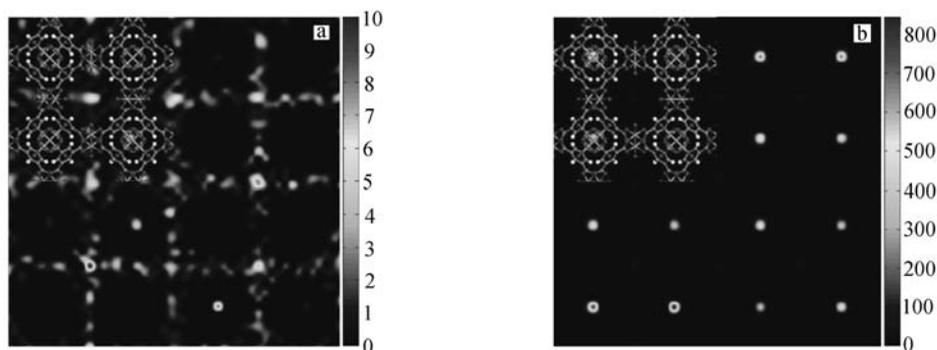


图8 在总压 0.005 kPa 下正丁烷-异丁烷体系中正丁烷(a)、异丁烷(b)的吸附位点

Figure 8 Adsorption sites of *n*-butane (a) and *i*-butane (b) for *n*-butane-*i*-butane mixtures at 0.005 kPa

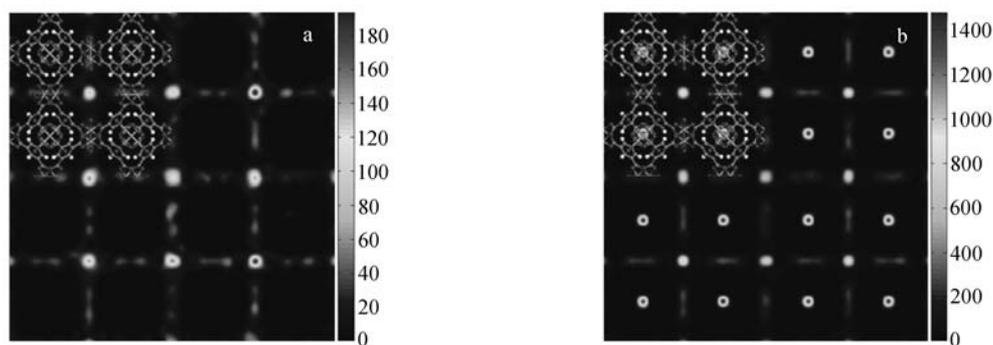


图9 在总压 5 kPa 下正丁烷-异丁烷体系中正丁烷(a)、异丁烷(b)的吸附位点

Figure 9 Adsorption sites of *n*-butane (a) and *i*-butane (b) for *n*-butane-*i*-butane mixtures at 5 kPa

相互作用,从而导致异丁烷被吸附在具有较强色散力和静电力作用的四面体孔内,而正丁烷则主要吸附在主孔道中。

通过吸附位点的分析发现,吸附过程中主要存在能量效应与尺寸效应这两种效应的竞争。在甲烷-乙烷-丙烷体系中,低压下甲烷、乙烷和丙烷都优先吸附在四面体孔内,随着压力的升高,在尺寸效应的作用下,丙烷从四面体孔内挤到主孔道中,当四面体孔内主要被甲烷和乙烷占据时,能量效应则起主要作用,从而使乙烷被吸附在四面体孔内,而甲烷被从四面体孔内挤到三角形孔窗外。对正丁烷-异丁烷体系,在能量效应与尺寸效应的竞争中前者起主要作用,从而使异丁烷优先吸附在四面体孔内,而正丁烷主要吸附在主孔道中。

3 结论

用巨正则系综 Monte Carlo 和构型导向 Monte Carlo 相结合的方法研究了 298 K 下甲烷-乙烷-丙烷体系以及正丁烷-异丁烷体系在 Cu-BTC 中的吸附行为。结果表明:对甲烷-乙烷-丙烷体系, Cu-BTC 优先吸附较长链分子,较长链分子的吸附量随着压力的升高先增加而后降低,而短链分子在较高压力下才被吸附,且随着压力的升高吸附量增大,在高压下其吸附量超过了较长链分子,并且 Cu-BTC 对较长链分子的相对选择性随着短链组分气相含量的增加而增强。对正丁烷-异丁烷体系, Cu-BTC 优先吸附支链烷烃,随着压力的升高,两种烷烃的吸附量均增加直至达到饱和吸附,但支链烷烃的吸附量大于直链烷烃的吸附量,并且 Cu-BTC 对支链烷烃的相对选择性随着直链烷烃气相含量的增加而增强。通过吸附位点的分析发现,吸附过程中主要存在能量效应与尺寸效应的竞争。在甲烷-乙烷-丙烷体系中,在较高压力下,由于尺寸效应的影响,动力学直径较大的丙烷主要吸附在主孔道中,对甲烷和乙烷,能量效应占据主导地位,从而使乙烷主要吸附在四面体孔内,而甲烷吸

附在三角形孔窗外。对正丁烷-异丁烷体系,相对于尺寸效应,能量效应起了主导作用,从而导致异丁烷主要吸附在四面体孔内,而正丁烷吸附在主孔道中。通过本工作的研究发现, Cu-BTC 可能作为烷烃混合物选择性分离有潜力的材料。

References

- 1 Chui, S. S.-Y.; Lo, S. M.-F.; Charmant, J. P. H.; Orpen, A. G.; Williams, I. D. *Science* **1999**, *283*, 1148.
- 2 Ying, J. Y.; Mehnert, C. P.; Wong, M. S. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1999**, *38*, 56.
- 3 Gaffney, T. R. *Curr. Opin. Solid State Mater.* **1996**, *1*, 69.
- 4 Férey, G.; Cheetham, A. K. *Science* **1999**, *283*, 1125.
- 5 Yaghi, O. M.; O'Keeffe, M.; Ockwig, N. W.; Chae, H. K.; Eddaoudi, M.; Kim, J. *Nature* **2003**, *423*, 705.
- 6 Dincă, M.; Dailly, A.; Liu, Y.; Brown, C. M.; Neumann, D. A.; Long, J. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 16876.
- 7 Xiao, B.; Wheatley, P. S.; Zhao, X.-B.; Fletcher, A. J.; Fox, S.; Rossi, A. G.; Megson, I. L.; Bordiga, S.; Regli, L.; Thomas, K. M.; Morris, R. E. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 1203.
- 8 Dybtsev, D. N.; Chun, H.; Yoon, S. H.; Kim, D.; Kim, K. J. *Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 32.
- 9 Düren, T.; Snurr, R. Q. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 15703.
- 10 Chen, B.-L.; Liang, C.-D.; Yang, J.; Contreras, D. S.; Clancy, Y. L.; Lobkovsky, E. B.; Yaghi, O. M.; Dai, S. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, *45*, 1390.
- 11 Pan, L.; Parker, B.; Huang, X.-Y.; Olson, D. H.; Lee, J. Y.; Li, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 4180.
- 12 Dybtsev, D. N.; Nuzhdin, A. L.; Chun, H.; Bryliakov, K. P.; Talsi, E. P.; Fedin, V. P.; Kim, K. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, *45*, 916.
- 13 Hasegawa, S.; Horike, S.; Matsuda, R.; Furukawa, S.; Mochizuki, K.; Kinoshita, Y.; Kitagawa, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 2607.
- 14 Rosi, N. L.; Eckert, J.; Eddaoudi, M.; Vodak, D. T.; Kim, J.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M. *Science* **2003**, *300*, 1127.
- 15 Vishnyakov, A.; Ravikovitch, P. I.; Neimark, A. V.; Bülow,

- M.; Wang, Q. M. *Nano Lett.* **2003**, *3*, 713.
- 16 Krungleviciute, V.; Lask, K.; Heroux, L.; Migone, A. D.; Lee, J.-Y.; Li, J.; Skoulidas, A. *Langmuir* **2007**, *23*, 3106.
- 17 Wang, Q. M.; Shen, D.-M.; Bülow, M.; Lau, M. L.; Deng, S.-G.; Fitch, F. R.; Lemcoff, N. O.; Semanscin, J. *Micro-porous Mesoporous Mater.* **2002**, *55*, 217.
- 18 Garberoglio, G.; Skoulidas, A. I.; Johnson, J. K. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 13094.
- 19 Nicholson, T. M.; Bhatia, S. K. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 24834.
- 20 Yang, Q.-Y.; Zhong, C.-L. *ChemPhysChem* **2006**, *7*, 1417.
- 21 Yang, Q.-Y.; Zhong, C.-L. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 17776.
- 22 Yang, Q.-Y.; Xue, C.-Y.; Zhong, C.-L.; Chen, J.-F. *AIChE J.* **2007**, *53*, 2832.
- 23 Vlugt, T. J. H.; Zhu, W.; Kapteijn, F.; Moulijn, J. A.; Smit, B.; Krishna, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 5599.
- 24 Mayo, S. L.; Olafson, B. D.; Goddard III, W. A. *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 8897.
- 25 Rappé, A. K.; Casewit, C. J.; Colwell, K. S.; Goddard III, W. A.; Skiff, W. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10024.
- 26 Jorgensen, W. L.; Madura, J. D.; Swenson, C. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 6638.
- 27 Lu, L.-H.; Wang, Q.; Liu, Y.-C. *Langmuir* **2003**, *19*, 10617.
- 28 Scott, J. *Zeolite Technology and Applications*, Translated by Yu, Z.-G.; Ma, R.-A.; Xu, S.-Y.; Dong, F.-G., Hydrocarbon Processing Press, Beijing, **1986**, p. 364 (in Chinese). (Scott, J. 沸石制备技术及其在石油化工中的应用, 郁祖庚, 马汝爱, 徐树猷, 董福根译, 烃加工出版社, 北京, **1986**, p. 364.)
- 29 Zhang, L.; Wang, Q.; Liu, Y.-C. *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 4291.

(A0712266 LI, L. T.; LU, Z. S.)