

# 苯与丙烯在 MCM-22 型分子筛内 吸附行为的 Monte Carlo 研究

孙晓岩, 李建伟, 余海清, 李英霞, 陈标华  
(北京化工大学化工资源有效利用国家重点实验室, 北京 100029)

**摘要** 采用巨正则统计系综 Monte Carlo 模拟方法研究了不同温度、不同吸附方式下纯硅 MCM-22 型分子筛 ITQ-1 上苯与丙烯分子的吸附行为。分子筛内吸附质粒子云分布模拟结果显示, 苯和丙烯主要吸附在超笼和十元环孔道内, 其中丙烯分子几乎充满了孔道内部大部分区域, 在链接超笼之间的十元环窗口也充满了丙烯分子, 而苯分子在超笼内和十元环孔道内的吸附却较为分散、均匀。丙烯与分子筛之间相互作用能高于苯与分子筛之间的相互作用能, 使苯分子吸附相对丙烯分子更为稳定。温度变化对分子筛上丙烯吸附远大于对苯吸附的影响, 100 kPa 时温度由 298 K 升高至 443 K 导致丙烯分子吸附量迅速减少, 而对苯分子却没有显著的影响。ITQ-1 分子筛上存在苯和丙烯分子的竞争吸附, 使两者吸附相互作用能最可几分布朝着折中方向移动。苯与丙烯在分子筛内吸附等温线的模拟结果表明, 在温度较高、压力较低时, 丙烯的吸附量小于苯的吸附量。

**关键词** MCM-22 分子筛; 苯; 丙烯; 巨正则统计系综 Monte Carlo 模拟; 吸附

**中图分类号** O647.3

**文献标识码** A

**文章编号** 0251-0790(2008)05-0949-05

分子筛孔道内的分子吸附和扩散行为对于化学反应过程具有重要影响。很多分子筛上发生的快速化学反应, 其主要制约因素为反应物在分子筛孔道内的扩散和吸附。然而, 分子筛作为催化剂的催化性能不仅与其本身的特有孔道结构和酸性有关, 而且和反应物本身性质以及分子筛与反应物之间的相互作用也紧密相关。通过实验确定这些性质是一项繁琐的工作, 因此, 从理论上预测反应物在分子筛上的吸附和扩散特征具有重要意义。分子模拟方法已经被广泛应用于分子筛孔道内物质的吸附和扩散研究, 它可以考察反应物在分子筛孔道中的运动特征以及各种热力学性质<sup>[1,2]</sup>。MCM-22(MWW 构型)分子筛是一种新型高硅分子筛, 它具有相互联通的二维正弦波形和由十元环窗口相互连接的 1.82 nm × 0.71 nm 的大型超笼两种完全独立的十元环孔道结构<sup>[3]</sup>。由于 MCM-22 分子筛具有独特的孔道结构、高的热稳定性以及较大的比表面积, 使其在石油催化以及分离过程等方面具有广阔的应用前景。其中, 苯与丙烯在 MCM-22 分子筛催化剂上烷基化生成异丙苯的反应就是典型的分子筛上的快速化学反应, 催化性能在很大程度上取决于苯和丙烯分子在分子筛孔道内的吸附和扩散。很多学者已经研究了异丙苯在 MWW 型分子筛上的扩散行为<sup>[4]</sup>, 研究发现相对于正弦和超笼系统的十元环窗口, 分子体积较大的异丙苯在通过时需要较大的活化能。本文从理论上研究了苯与丙烯在 MCM-22 型分子筛孔道内的吸附行为, 为了简化计算, 利用分子模拟中巨正则统计系综 Monte Carlo (GCMC) 方法研究具有 MCM-22 构型结构相似的纯硅分子筛 ITQ-1 中苯与丙烯的吸附特性, 为 MCM-22 分子筛催化剂上苯与丙烯烷基化生成异丙苯提供理论上的指导。

## 1 计算方法

### 1.1 模型建立

为简化计算, 搭建了与 MCM-22 构型相似的纯硅 ITQ-1。ITQ-1 与 MCM-22 具有完全相同的空间

收稿日期: 2007-11-06.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 20576012)和中国石油化工股份有限公司基金(批准号: XS05016)资助。

联系人简介: 李建伟, 男, 博士, 教授, 博士生导师, 从事工业催化与反应器、计算化学等研究。E-mail: Lijw@mail.buct.edu.cn

群,而且两者的晶胞参数之间的差别也很小,因此苯和丙烯分子在两种分子筛中表现出相似的吸附和扩散行为<sup>[5]</sup>.分子筛的模型根据 Cambior 等<sup>[6]</sup>的研究结果建立,空间群为  $P6/mmm$ ,晶胞参数为  $a = 1.42081 \text{ nm}$ ,  $c = 2.49452 \text{ nm}$ .经过 Hou 等<sup>[7,8]</sup>的计算结果,模拟过程中骨架振动对模拟结果影响不明显,但为更接近真实情况,模拟时分子筛和吸附质中的原子在晶体学提供的坐标位置自由振动.

## 1.2 力场参数

由于分子筛骨架和吸附质分子自身在整个模拟过程中不发生构象变化,因此体系的能量只需考虑分子筛和吸附质之间、吸附质与吸附质之间的非键相互作用能,其数学模型用 Lennard-Jones 势能加和 Coulomb 作用能表示:

$$V(r_{ij}) = V_{\text{Lennard}} + V_{\text{Coul}} = D_{ij} \left\{ \left[ \frac{(R_0)_{ij}}{R_{ij}} \right]^{12} - 2 \left[ \frac{(R_0)_{ij}}{R_{ij}} \right]^6 \right\} + \frac{q_i q_j}{R_{ij}}$$

式中,  $i$  和  $j$  分别表示吸附质和分子筛的原子,  $V(r_{ij})$  表示  $i$  和  $j$  原子之间的非键相互作用能;  $R_{ij}$  表示它们之间的距离;  $D_{ij}$  和  $(R_0)_{ij}$  表示 Lennard-Jones 参数;最后一项为 Coulomb 作用能,  $q_i$  和  $q_j$  表示原子的部分电荷.

整个体系包含 6 种原子类型: O—Z(分子筛骨架 O 原子)、Si—Z(分子筛骨架 Si 原子), C—R(苯环上的 C 原子), H—R(苯环上的 H 原子), C-2(丙烯上的  $sp^3$  杂化 C 原子), C-3(丙烯上的  $sp^2$  杂化 C 原子). MS-modeling 软件数据库中提供了多种力场,分别是 Universal, Dreiding, Cvff, Compass, Pcff<sup>[9]</sup>.其中 Dreiding 力场可以用来很好地计算有机分子、无机分子以及晶胞等构型、构象能、电荷等参数,这里用于苯与丙烯在分子筛体系行为的模拟,我们采用 Dreiding 力场.

## 1.3 Monte Carlo 模拟

Monte Carlo 模拟已经广泛应用于分子筛的吸附性能及分子筛内吸附质的动态分布,其中,巨正则统计系综 Monte Carlo 方法更是广泛应用于吸附质的吸附平衡研究<sup>[10-12]</sup>.其原理是,在 GCMC 模拟中有三个独立变量:温度、体积和化学势,利用体系达到平衡时,骨架内吸附质的温度和化学势等于骨架外吸附质的温度和化学势的规律可以研究给定压力、温度时吸附质在分子筛内的吸附特性.

模拟中,采用基本单元为  $2 \times 2 \times 2$  个晶胞,共 1728 个原子.为得到更为一般的、宏观的结果,三维动态模拟时,采用周期性边界条件.分子筛和吸附质、吸附质和吸附质之间的静电相互作用由 Ewald 加和法处理,计算 Lennard-Jones 相互作用能的截断值为 1 nm,模拟长度为  $9 \times 10^6$  步,前  $3 \times 10^6$  步为吸附平衡时间,然后每隔 400 步保存一个构象.按照上述办法,分别模拟计算了 298 和 443 K, 100 kPa 下,苯和丙烯分子单独在分子筛上的吸附行为,然后模拟苯分子和丙烯分子进行竞争吸附行为,最后考察了苯与丙烯分子分别在温度为 298 和 443 K 时,压力由  $1 \times 10^{-3}$  kPa 到 5 kPa 的吸附等温线.计算采用 MS-modeling 分子模拟软件包,在 Dell PowerEdge 2900, Linux 系统工作站上完成.

## 2 结果与讨论

尽管吸附质在分子筛中吸附行为的巨正则统计系综 Monte Carlo 模拟时,分子筛骨架结构的刚性和柔性对模拟结果并没有造成大的影响<sup>[7,8]</sup>,但分子筛骨架上的原子和吸附质分子都是处于不断的振动状态,为了得到更加客观的结果,本文模拟过程中,所有的原子和分子都是处于自由振动状态.

### 2.1 苯分子和丙烯分子分别在 MCM-22 型分子筛上的吸附

在模拟结果显示的分子筛和吸附质及吸附质和吸附质之间的总相互作用能随模拟时间的变化曲线以及总吸附量随时间改变而发生的变化表明,经过  $9 \times 10^6$  步模拟后基本上达到平衡状态.于 298 K 平衡时,8 个晶胞中苯分子的总吸附量约 83 个,丙烯分子的吸附量约为 102 个,而 443 K 时,8 个晶胞中苯分子的总吸附量约 81 个,较 298 K 时变化不大,而丙烯分子的吸附量则明显减少,约为 85 个.图 1 为 100 kPa,温度分别为 298 和 443 K 时,苯与丙烯分子分别在分子筛上吸附达到平衡时的粒子分布云图,因为丙烯分子较苯分子尺寸小,所以单位晶胞内吸附丙烯分子个数比吸附苯分子多,导致丙烯较苯的吸附粒子云分布密度大.但无论是苯分子还是丙烯分子,在分子筛上的吸附都是集中在超笼内和正弦十元环孔道内.其中图 1(A), (B), (E) 和 (F) 为沿  $xz$  方向的视图,图 1(C), (D), (G) 和 (H) 为

沿  $xy$  方向的视图. 从图 1 可以看出, 苯分子在 298 和 443 K 温度下吸附粒子云分布密度基本保持不变; 丙烯分子除了主要吸附在十二元环超笼和十元环孔道中外, 在连接超笼的十元环窗口之间也有较多的丙烯分子吸附, 而且温度为 443 K 时, 吸附质粒子云分布密度较之 298 K 有所降低, 而超笼内粒子云分布降低得更为明显. 这也说明, 温度变化对丙烯的吸附作用有显著影响, 温度升高, 丙烯的吸附量明显减少, 但温度变化对苯的吸附却影响不大. 这是由于苯分子在分子筛上的吸附较丙烯分子来说较稳定, 也就是说吸附苯分子与分子筛之间的非键相互作用能较之丙烯分子低.

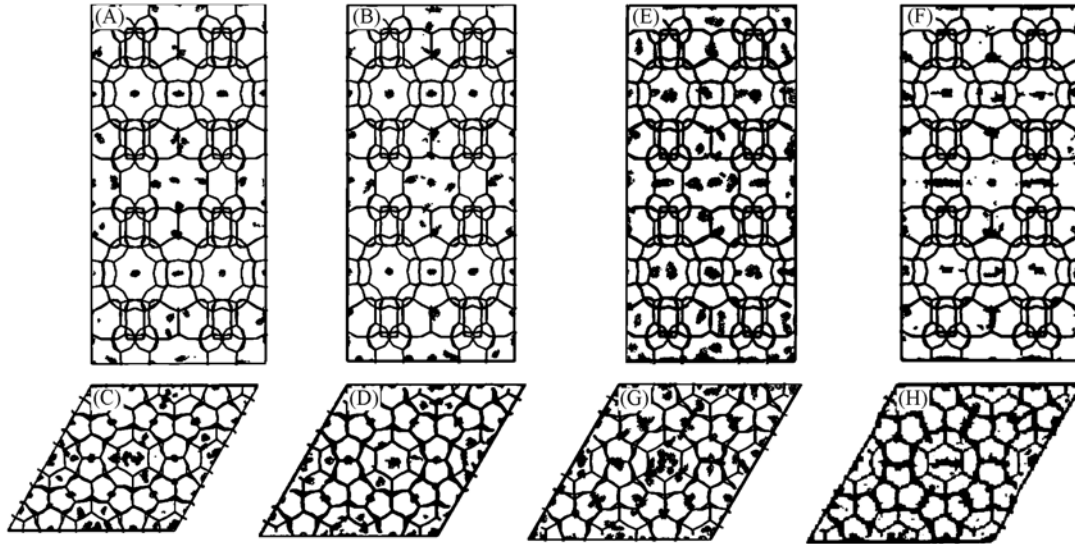


Fig. 1 Mass clouds for benzene and propylene in ITQ-1 zeolite at 298 K (A—D) and 443 K (E—H)

图 2 为苯与丙烯分子在分子筛上吸附能量的分布曲线, 纵坐标为能量的泊松分布. 由图 2 可见, 苯和丙烯分子吸附的能量曲线都呈双峰分布, 这也表明吸附质在分子筛两种孔道内吸附呈现出不同的相互作用能量. 图 2(A) 表明, 苯分子与分子筛最可几相互作用能量分布大约在  $-109$  和  $-79$  kJ/mol; 图 2(B) 则表明, 丙烯分子与分子筛最可几相互作用能量分布大约在  $-63$  和  $-46$  kJ/mol. 这也进一步证实, 苯分子与分子筛之间较负的相互作用能导致了它的吸附比丙烯分子更稳定.

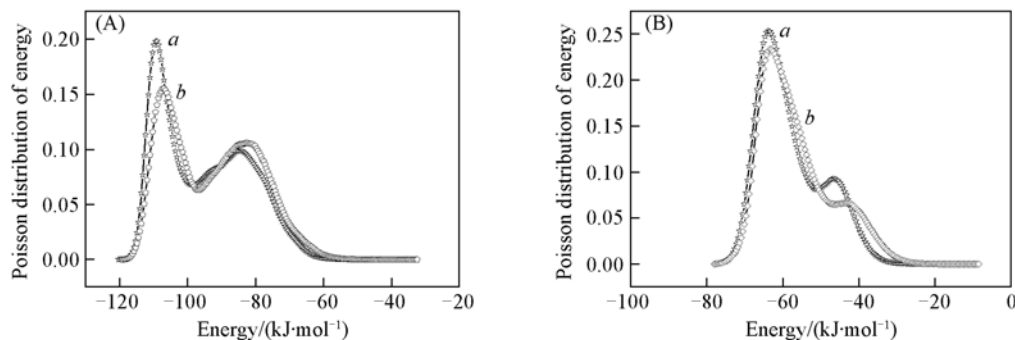


Fig. 2 Benzene/zeolite (A) and propylene/zeolite (B) potential energy distribution at 298 K (a) and 443 K (b)

## 2.2 苯和丙烯分子在 MCM-22 型分子筛上的竞争吸附

为了考察苯与丙烯在分子筛上的竞争吸附行为, 模拟计算了苯分子和丙烯分子在压力为 100 kPa, 温度分别为 298 和 443 K 时同时在分子筛上的吸附行为. 结果分别见图 3 和图 4, 图 3 中黑点代表苯分子的粒子云分布, 灰点代表丙烯分子的粒子云分布. 由此可见, 丙烯分子占据着分子筛孔道内大部分区域, 而苯分子主要吸附在超笼内, 十元环孔道内只有少量的吸附. 模拟吸附量结果表明, 在 298 和 443 K 时, 8 个晶胞内吸附的苯分子分别为 27 和 29 个, 而吸附的丙烯分子分别为 53 和 51 个.

图 4 中的吸附质吸附的相互作用能量曲线显示, 苯分子吸附作用能曲线虽然仍呈现双峰, 但最可几分布却逐渐趋近  $-79$  kJ/mol; 而丙烯的吸附能量曲线却由双峰变成单峰, 最可几分布仍然在  $-63$  kJ/mol 附近. 究其原因, 苯与丙烯分子在分子筛上同时吸附时存在竞争吸附, 尽管丙烯分子的尺寸比

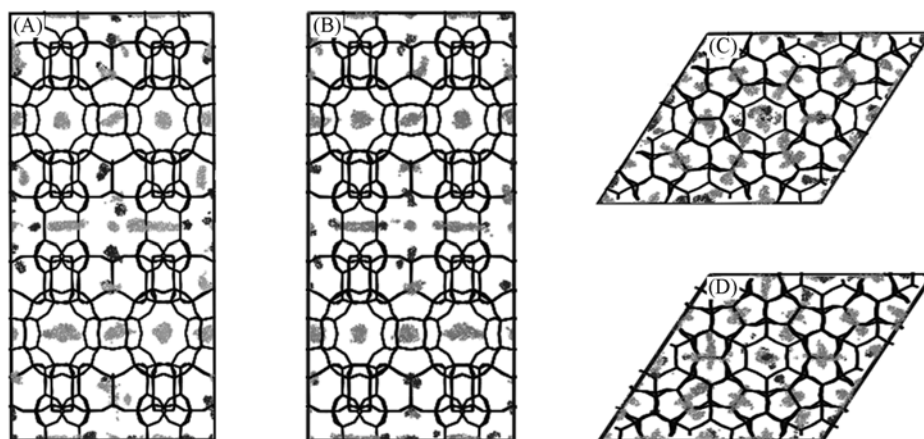


Fig. 3 Mass clouds for benzene and propylene in ITQ-1 zeolite at 298 K (A, C) and 443 K (B, D)

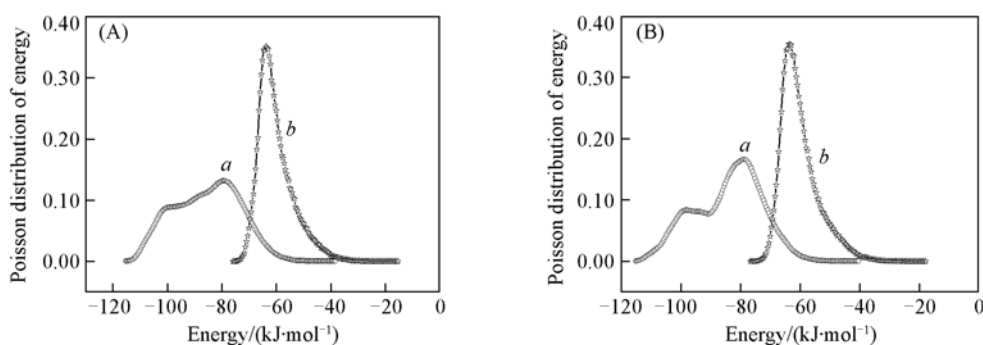


Fig. 4 Benzene/zeolite (a) and propylene/zeolite (b) potential energy distribution at 298 K (A) and 443 K (B)

苯小,但是由于苯的吸附较丙烯稳定,占据了孔道内较稳定的位置,包括部分可以吸附丙烯的较高能量(-46 kJ/mol)的位置,使丙烯的吸附能量曲线呈单峰形式.而丙烯得益于较小的分子尺寸,较快地在分子筛内扩散吸附,增加了苯与分子筛骨架之间的非键相互作用能,苯分子在较低非键相互作用下吸附困难,使吸附的最可能能量分布右移至-79 kJ/mol附近.

### 2.3 苯与丙烯分子在MCM-22型分子筛上的吸附等温曲线

为进一步了解苯与丙烯在MWW型纯硅分子筛上的吸附行为,模拟了温度分别为298和443 K下、压力由0到5 kPa时两种分子的吸附等温线.模拟经 $9 \times 10^6$ 步,前 $3 \times 10^6$ 步为平衡阶段,结果如图5所示.

对比不同温度下丙烯和苯分子分别在ITQ-1分子筛中的吸附等温线.由图5可见,在298 K时丙烯在分子筛上的吸附量要远远大于温度443 K时的吸附量,这与上述研究结果一致.对于苯分子来说,在压力小于2 kPa时,温度对苯分子的吸附量有较明显的影响,但在压力大于3 kPa时,在298和443 K时吸附量几乎是相同的,并且接近100 kPa下的吸附量,这也说明,当压力大于3 kPa时,苯分子在分子筛上的吸附已经接近饱和吸附量,即在8个晶胞内最多容纳大约80个苯分子,这也揭示了在100 kPa时,苯的吸附量在不同温度下相差不大的原因.

对比相同温度下,苯与丙烯在分子筛中吸附等温线可看出,温度为298 K,当压力小于0.24 kPa时,丙烯的吸附量远远小于苯的吸附量,随着压力的升高,丙烯的吸附量迅速增加并超过苯,而苯的吸附量却缓慢增加,接近平衡状态;温度为443 K时,在0~5 kPa范围内,丙烯的吸附量却一直小于苯的吸附量, Hou等<sup>[7]</sup>在315 K, 1~3 kPa时苯与丙烯在ITQ-1分子筛上吸附行为的模拟中也得到相似结

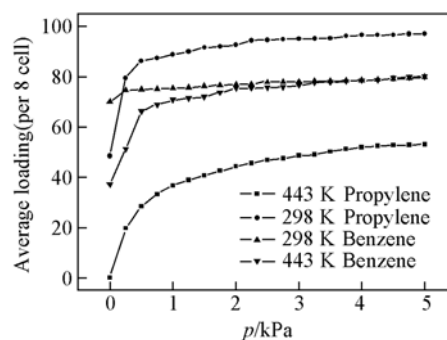


Fig. 5 Simulated adsorption isotherms of benzene and propylene at 298 and 443 K

论. 这似乎与文献[13]阐述的吸附等温线表明分子筛中吸附质的吸附量在很大程度上取决于吸附质的尺寸大小相违背. 因为丙烯分子的动力学直径远远小于苯分子, 丙烯的吸附量似乎应该大于苯的吸附量. 究其原因, 对于文献[13]所报道的芳香烃化合物, 它们的结构没有特别大的区别, 吸附质与分子筛以及吸附质与吸附质之间的相互作用应该很相似, 所以其吸附量与分子尺寸密切相关. 但对于苯与丙烯系统, 除了苯与丙烯结构上的差异, 其与分子筛之间相互作用能也在很大程度上决定着它们的吸附量, 苯与分子筛之间的相互作用能远远小于丙烯与分子筛之间的相互作用能, 这表明丙烯分子比苯分子更不容易被分子筛吸附. 所以在较高温度、较低压力下, 丙烯的吸附量远远小于苯的吸附量.

### 参 考 文 献

- [1] Krishna R., Van Baten J. M. . Chem. Phys. Letters[J], 2005, **407**: 159—165
- [1] Corma A., Catlow C. R. A., Sastre G. . J. Phys. Chem. B[J], 1998, **102**: 7085—7090
- [3] Leonowicz M. E., Latow I. A., Lawton S. L., *et al.* . Science[J], 1994, **264**(5167): 1910—1913
- [4] Perego C., Amarilli S., Millini R., *et al.* . Micro. Mater. [J], 1996, **6**: 395—404
- [5] Sastre G., Richard C., Catlow A., *et al.* . J. Phys. Chem. B[J], 1999, **103**: 5187—5196
- [6] Cambor M. A., Corma A., Díaz-Cabañas M. J., *et al.* . J. Phys. Chem. B[J], 1998, **102**: 44—51
- [7] Hou T. J., Zhu L. L., Li Y. Y., *et al.* . J. Mol. Struct-Thenchem. [J], 2001, **535**: 9—23
- [8] HOU Ting-Jun(侯廷军), ZHU Li-Li(朱丽荔), XU Xiao-Jie(徐筱杰). Acta Chim. Sinica(化学学报)[J], 2000, **58**: 1216—1220
- [9] Accelrys. Materials Studio Getting Started, Release 4.0[CP] San Diego: Accelrys Software Inc., 2006
- [10] Randall Q. S., Alexis T. B., Doros N. T. . J. Phys. Chem. [J], 1993, **97**: 13742—13752
- [11] Van Tassel P. A., Davis H. T., McCormick A. V. . Langmuir[J], 1994, **10**: 1257—1267
- [12] PENG Xuan(彭旋), WANG Wen-Chuan(汪文川). Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2006, **27**(8): 1530—1534
- [13] Corma A., Corell A., Pérez-Pariente J., *et al.* . Zeolites[J], 1996, **17**: 7—14

## Studies on Adsorption Behavior of Benzene and Propylene in MCM-22 by Grand Canonical Monte Carlo Simulation

SUN Xiao-Yan, LI Jian-Wei\*, YU Hai-Qing, LI Ying-Xia, CHEN Biao-Hua

(State Key Laboratory of Chemical Resource Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

**Abstract** The adsorption behavior of benzene and propylene in MCM-22 zeolite was studied by grand canonical Monte Carlo(GCMC) simulations. From the mass clouds of GCMC simulations, it can be found that the benzene and the propylene molecules show different adsorption behavior in the zeolite cavities. Both benzene and propylene molecules were mainly adsorbed in the 10-MR channels and the 12-MR supercages. But obviously, propylene has higher localization than that of benzene. Besides the two localizations, propylene can be steadily located in the short 10-MR windows interconnecting the 12-MR supercages, while the benzene can not do. From the potential energy distribution, it can be seen that both benzene and propylene have two-pinked and the potential energy of propylene is higher than that of benzene, so benzene can be adsorbed more steadily than propylene. When the temperature rises from 298 K to 443 K, the numbers of propylene reduce significantly, while benzene changes little. When benzene and propylene were adsorbed in zeolite at the same time, they have competitive adsorption, therefore the potential energy distribution is changed obviously. The adsorption isotherms of benzene and propylene at different temperatures and  $1 \times 10^{-3}$ —5.0 kPa were simulated, the loadings of propylene are significantly lower than those of benzene.

**Keywords** MCM-22 molecular sieve; Benzene; Propylene; Grand canonical Monte Carlo simulation; Adsorption