

Gibbs 系综 Monte Carlo 模拟甲烷的吸附平衡*

周 健** 汪文川

(北京化工大学化学工程学院, 北京, 100029)

摘要 在 263、298 和 313 K 下, 对甲烷在 1.91 nm 的活性炭孔中的吸附平衡进行了 Gibbs 系综 Monte Carlo (GEMC) 模拟的研究. 改进了 GEMC 方法, 使之可用于模拟指定压力下的吸附平衡. 通过改进的 GEMC 模拟, 得到了在 1.91 nm 的活性炭中甲烷在 263、298 和 313 K 时的吸附等温线; 发现 263 K 时的超额吸附量要大于 298 K、313 K 时的超额吸附量; 且不同温度下的超额吸附等温线均存在一最大超额吸附. 263 K 时, 超额吸附量在 5.0 MPa 时出现最大值; 而 298 K、313 K 时超额吸附量则在 7.0 MPa 时出现最大值. 此工作为不同温度下天然气吸附存储过程的开发及设计提供了依据.

关键词: 甲烷, 吸附, 分子模拟, Gibbs 系综 Monte Carlo

天然气可作为汽车燃料的替代品, 但在其商业化过程中存在存储与运输问题. 如采用钢瓶直接压缩方法, 则需要较高的压力, 使用时很不安全. 若用活性炭吸附来存储天然气, 则所需压力将会降低. 近年来, 随着计算机技术的飞速发展, 计算机分子模拟在研究多孔介质的吸附平衡及微观结构方面已引起人们的极大兴趣和关注^[1-5]. 天然气的主要成份为甲烷, 因此对甲烷的吸附模拟具有重要意义.

1 势能模型

本文的吸附模拟工作是在狭缝 (slit) 炭孔中及主体气相中同时进行的. 气相中只存在甲烷分子与甲烷分子之间的相互作用. 甲烷分子在狭缝炭孔中的总势能 ϕ_T 可表示成两部分之和. 一部分是甲烷分子与甲烷分子之间的势能 ϕ_{ff} , 另一部分是甲烷分子与炭孔墙之间的势能 ϕ_{sf} , 即

$$\phi_T = \phi_{ff} + \phi_{sf} \quad (1)$$

1.1 流体分子势能模型

采用 Lennard-Jones (LJ) 势能 ϕ_{LJ} ^[6] 来表征甲烷分子之间的相互作用. LJ 势能模型的表达式为

$$\phi_{LJ}(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (2)$$

式中 r 是分子间相互距离, σ 是 LJ 势能尺寸作用参数, ε 是 LJ 势能能量作用参数, 甲烷分子的 LJ 势能参数具体值列于表 1.

表 1 甲烷及炭孔墙的势能参数

Table 1 Potential parameters of methane and slit-like carbon wall

CH ₄		Carbon wall	
σ_{ff}/nm	$(\varepsilon_{ff}/k)/\text{K}$	σ_{sf}/nm	$(\varepsilon_{sf}/k)/\text{K}$
0.381	148.1	0.34	28.0

本文在分子模拟工作中, 采用截断移位 LJ 势能^[6],

$$\phi_{ff} = \begin{cases} \phi_{LJ}(r) - \phi_{LJ}(r_c) & r < r_c \\ 0 & r \geq r_c \end{cases} \quad (3)$$

式(3)中 r_c 是截断半径, 并取 $r_c = 2.5\sigma_{ff}$.

1.2 狭缝炭孔墙与流体分子的相互作用势能模型

在计算流体分子与单个狭缝炭孔墙之间的势能时常采用平均场理论中的 10-4-3 势能模型^[7]. 如定义与狭缝炭孔墙垂直的方向为 z , 则 10-4-3 势能模型为

$$\phi_{sf}(z) = 2\pi\rho_s\varepsilon_{sf}\sigma_{sf}^2\Delta \left[0.4 \left(\frac{\sigma_{sf}}{z} \right)^{10} - \left(\frac{\sigma_{sf}}{z} \right)^4 - \left(\frac{\sigma_{sf}^4}{3\Delta(0.61\Delta+z)^3} \right) \right] \quad (4)$$

2001-01-08 收到初稿, 2001-04-09 收到修改稿. 联系人: 汪文川 (E-mail: wangwc@buct.edu.cn).

* 国家重点基础研究发展规划项目 (G2000048010), 国家自然科学基金资助项目 (2977604), 国家高性能计算基金资助项目 (99118)

** 现在南京化工大学化工学院工作

式(4)中 ρ_s 是石墨炭的数密度, 其值为 114 nm^{-3} ; Δ 是石墨炭的晶面间距, 其值为 0.335 nm ; 下标 sf 表示墙与流体的相互作用. 交互作用尺寸参数 σ_{sf} 和能量参数 ε_{sf} 采用 Lorentz-Berthelot 组合规则计算, 即

$$\begin{aligned} \varepsilon_{sf} &= \sqrt{\varepsilon_{ss}\varepsilon_{ff}} \\ \sigma_{sf} &= \frac{\sigma_{ss} + \sigma_{ff}}{2} \end{aligned} \quad (5)$$

式中 ε_{ss} 和 σ_{ss} 是石墨炭的能量与尺寸参数, 其值见表 1.

狭缝孔中流体分子与墙之间的作用能是流体分子与两个炭孔墙相互作用势能的加和.

$$\bar{\phi}_{sf} = \frac{1}{N} \sum_i (\phi(z_i) + \phi(H - z_i)) \quad (6)$$

式中 H 为两狭缝墙炭原子中心的距离.

2 分子模拟的细节

吸附平衡的计算机分子模拟通常可采用巨正则 Monte Carlo 法 (GCMC) 和 Gibbs 系综 Monte Carlo 方法 (GEMC). GCMC 模拟时, 需预知压力与化学势的关系. 分子模拟中, 主体流体的压力以及化学势之间的关系通常由两种方法计算而得. 其一是应用状态方程. 另一是对主体相流体采用 NpT 系综的 MC 模拟. 吸附达到平衡时, 孔中流体相与主体流体相的化学势应相等. GEMC 方法也可用来模拟吸附过程, 而无需通过状态方程及额外的分子模拟计算, 因此更为方便实用.

GEMC 方法最早由 Panagiotopoulos 提出用于汽液平衡的模拟^[8,9]. 也可用于吸附平衡及渗透平衡的模拟. 模拟吸附平衡时, 该方法可直接获得孔内及本体相的密度.

文献[10, 11]认为, GEMC 方法模拟吸附平衡时, 实施两种扰动, 粒子在各相内部的位置扰动和粒子在两相之间的转移扰动, 即可达到平衡. 平衡时, 化学势相等. 笔者认为, 尽管平衡时化学势相等, 但我们不能确切知道压力的大小. 为了模拟指定压力下的吸附平衡, 本文对 GEMC 模拟方法作了改进: 增加了对本体相的体积重排扰动, 使得体系的压力起伏变小, 以得到较准确的压力值.

本文 GEMC 模拟同时在孔相和主体相内进行, 实施三种扰动, 即粒子在各相内部的位置扰动、主体相的体积重排扰动、粒子在两相之间的转移扰动.

三种扰动的接受概率可分别以式(7)、(8)、(9)表示.

粒子在 i 相内部的位置扰动的接受概率

$$P_{\text{mov}} = \min \{1, \exp(-\beta \Delta U_i)\} \quad (7)$$

主体相的体积重排扰动的接受概率

$$P_{\text{vol}} = \min \left\{ 1, \exp \left(-\beta \Delta U - \beta p \Delta V + N \ln \frac{V + \Delta V}{V} \right) \right\} \quad (8)$$

粒子在两相之间的转移扰动的接受概率

$$P_{\text{trans}} = \min \left\{ 1, \frac{N_2 V_1}{(N_1 + 1) V_2} \exp(-\beta(\Delta U_1 + \Delta U_2)) \right\} \quad (9)$$

式(7) - (9)中, $\beta = 1/kT$, k 为玻尔兹曼常数, T 为温度, ΔU_i 为 i 相内粒子扰动所引起的体系势能的变化, p 为压力, V 为主体相体积, ΔV 为主体相体积改变量, N_1 、 N_2 为区域 1、2 内的粒子数, V_1 、 V_2 为区域 1、2 的体积, ΔU_1 、 ΔU_2 为区域 1、2 由于粒子转移而引起的体系势能的变化.

模拟过程中, 化学势按下式计算.

$$\mu = -kT \ln \left(\frac{V}{N+1} \exp(-\Delta U/kT) \right) \quad (10)$$

模拟所用总分子数为 600. 每个循环包括 1000 次位置扰动, 4000 次转移扰动和 1 次体积重排. 模拟过程包括 10000 次循环, 前 5000 次用于使体系达到平衡, 后 5000 次用来统计所需性质.

3 结果和讨论

曹达鹏、汪文川等^[1]通过 GCMC 模拟认为, 1.91 nm 的活性炭微孔对吸附存贮甲烷是比较适宜的. 因此, 本文在几个不同温度 263、298 和 313 K 下, 对甲烷在 1.91 nm 的狭缝微孔中的吸附平衡进行了 GEMC 的模拟, 结果如后.

3.1 吸附等温线

在工程实践中, 吸附量通常用每克吸附剂所吸附的吸附质的量(摩尔)来表征.

定义吸附量 q 为

$$q = \frac{\rho_p^*}{L \cdot \sigma_{\text{H}}^3 \cdot \rho_c} \quad (11)$$

定义超额吸附量 q_c 为

$$q_c = \frac{\rho_p^* - \rho_b^*}{L \cdot \sigma_{\text{H}}^3 \cdot \rho_c} \quad (12)$$

二式中 ρ_p^* 是孔中流体的平均数密度, ρ_b^* 是主体流体的数密度, L 是阿佛加德罗常数. ρ_c 是炭吸附剂介质的主体密度, 它的定义式为

$$\rho_c = \frac{\rho_s \cdot \Delta}{H} \quad (13)$$

在 Gibbs 系综热力学平衡时, 孔中流体相与主体流体相的化学势相同. 由热力学基本关系式可知, 化学势 μ 与主体流体的压力 p 是直接相关的. 由于主体压力是操作变量, 比较直观, 因此本文也采用 Johnson 等^[12]提出的 LJ 流体的状态方程来计算给定压力所对应的化学势. 在模拟计算中, 各变量都采用对比量. 在本文中对比量定义如下:

$$r^* = r / \sigma_{ff}, \quad z^* = z / \sigma_{ff}, \quad \mu^* = \mu / \varepsilon_{ff},$$

$$U^* = U / \varepsilon_{ff}, \quad \rho^* = \rho \sigma_{ff}^3, \quad p^* = \sigma^3 p / \varepsilon$$

模拟得到的孔中流体相与主体流体相的对比量及由状态方程计算而得的化学势 μ_{eos}^* 列于表 2.

表 2 263、298 和 313 K 时 1.91 nm 的活性炭孔中甲烷的吸附平衡

Table 2 Adsorption equilibria of methane in 1.91 nm carbon micropore at 263, 298 and 313 K

p/MPa	p^*	ρ_b^*	ρ_p^*	μ_b^*	μ_p^*	μ_{eos}^*
263 K						
0.10	0.0027	0.0015	0.0331	-11.53	-11.53	-11.53
0.50	0.0135	0.0078	0.1355	-8.69	-8.69	-8.69
1.00	0.0270	0.0157	0.2109	-7.48	-7.47	-7.48
3.00	0.0811	0.0498	0.3647	-5.62	-5.62	-5.62
5.00	0.1352	0.0876	0.4327	-4.83	-4.82	-4.82
7.00	0.1893	0.1316	0.4693	-4.30	-4.31	-4.32
9.00	0.2434	0.1735	0.4893	-3.98	-3.97	-3.97
298 K						
1.11	0.0300	0.0157	0.1489	-8.50	-8.49	-8.50
1.85	0.0500	0.0264	0.2064	-7.49	-7.49	-7.50
2.39	0.0647	0.0347	0.2400	-6.98	-6.98	-7.00
3.10	0.0839	0.0448	0.2733	-6.51	-6.50	-6.50
4.05	0.1094	0.0597	0.3111	-5.99	-5.99	-6.00
5.30	0.1433	0.0797	0.3486	-5.49	-5.50	-5.50
7.00	0.1892	0.1069	0.3841	-5.00	-5.01	-5.00
313 K						
1.00	0.0270	0.0130	0.1148	-9.25	-9.25	-9.24
3.00	0.0811	0.0401	0.2382	-6.98	-6.98	-6.98
5.00	0.1352	0.0688	0.3088	-5.96	-5.96	-5.95
7.00	0.1893	0.0990	0.3547	-5.30	-5.30	-5.31
9.00	0.2434	0.1285	0.3853	-4.84	-4.86	-4.84

从表 2 中可以看出, 在所模拟的状态条件下, 主体相与孔相的化学势基本相等, 表明模拟已达到平衡. 另外, 模拟所得的主体相的化学势与采用状态

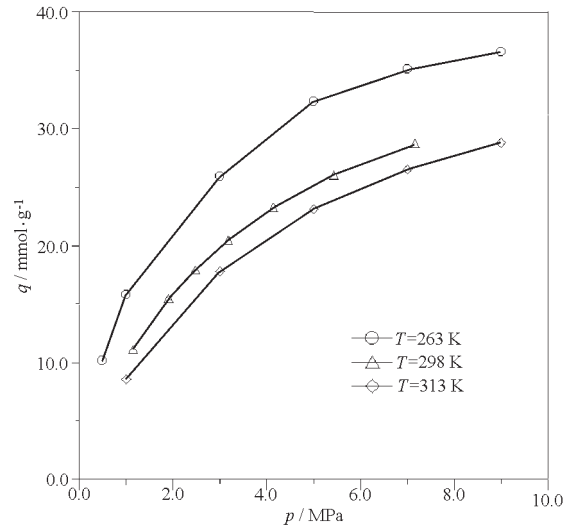


图 1 263、298、313 K 时 1.91 nm 的活性炭孔中甲烷的吸附等温线

Fig. 1 Adsorption isotherms of methane in 1.91 nm slit carbon pore at 263, 298 and 313 K

方程所计算而得的化学势也基本相等. 这也表明本文的模拟结果是可靠的.

图 1 为 263、298、313 K 时的吸附等温线. 图 2 为 263、298、313 K 时的超额吸附等温线. 可以看出, 随压力的增大, 吸附量逐渐增加, 263 K (-10 °C) 时的吸附量要高于 298 K (25 °C)、313 K (40 °C)

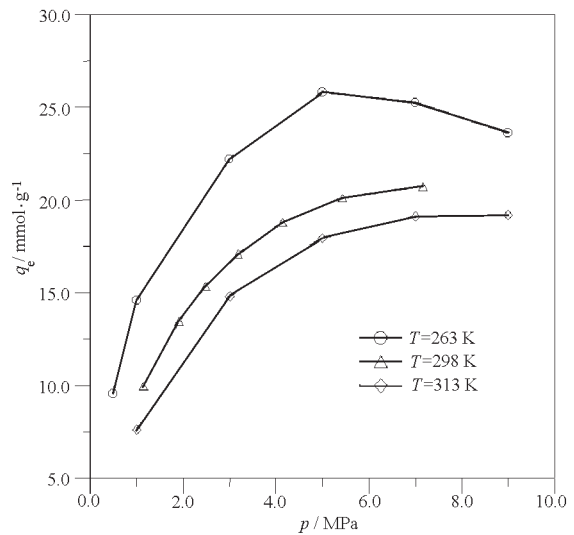


图 2 263、298、313K 时 1.91 nm 的活性炭孔中甲烷的超额吸附等温线

Fig. 2 Excess adsorption isotherms of methane in 1.91nm slit carbon pore at 263, 298 and 313 K

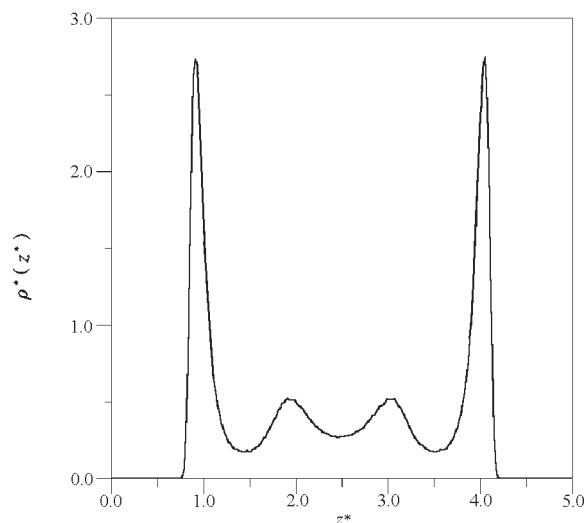


图3 298 K及7.0 MPa时1.91 nm的狭缝炭孔内甲烷分子的局部密度轮廓

Fig. 3 Local density profile of methane in 1.91 nm slit carbon pore at 298 K and 7.0 MPa

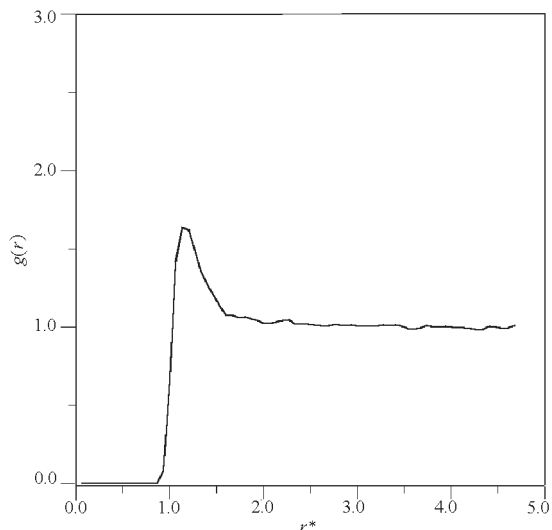


图4 298 K及7.0 MPa时主体相甲烷分子的径向分布函数

Fig. 4 Radial distribution function of methane in bulk phase at 298 K and 7.0 MPa

时的吸附量。同样, 263 K (-10 °C)时的超额吸附量要高于298 K(25 °C)、313 K(40 °C)时的超额吸附量。对于每条超额吸附等温线, 均存在一最大值。这是由于低压时孔内流体密度远大于主体气相的密度, 故超额吸附量增加; 在一定压力之后, 随压力的增加, 孔内流体密度的增加不及主体气相密度的增加, 故超额吸附量下降。263 K时的超额吸附量在5.0 MPa时出现最大值, 而298 K、313 K时的超额吸附量则在7.0 MPa时吸附量已趋最大, 但较263 K时为小。这表明在冬季使用天然气汽车是有利的, 且只需要较低的压力即可达到较大的吸附存储量。

3.2 两相微观结构

图3示出298 K及7.0 MPa时1.91 nm的狭缝炭孔内甲烷分子的局部密度轮廓。孔内流体形成了四层吸附层, 在两壁面附近形成两层吸附接触层, 在孔中心形成两层吸附内层。接触层的密度要较吸附内层的高, 这是由于接触层流体分子与孔墙较强的相互作用造成的。

图4为298 K及7.0 MPa时主体相甲烷分子的径向分布函数。它只有一个特征峰, 这是典型的气体的特征。

为了更直观地显示体系的微观结构, 本文通过计算机分子图形技术得到了体系的瞬间构型。图5

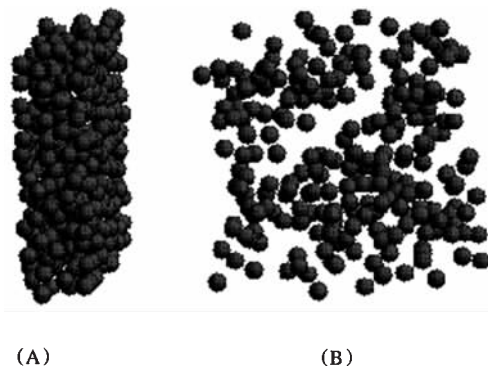


图5 298 K及7.0 MPa时互相平衡的孔相(A)和主体相(B)的瞬间构型

Fig. 5 Snapshot of the equilibrated pore phase (A) and bulk phase (B) at 298 K and 7.0 MPa

为298 K及7.0 MPa时互相平衡的孔相和主体相的瞬间构型。图5(A)为孔内流体的构型, 图5(B)为主体相流体的构型, 可以看出孔内流体的密度要大大高于主体相流体的密度。这也直观地表明使用多孔材料是可以实现天然气的吸附存储的。

4 结论

本文改进了Gibbs系综Monte Carlo方法, 使之可用于模拟指定压力下的吸附平衡。通过改进的GEMC模拟得到了在1.91 nm的活性炭中甲烷在

263、298、313 K 时不同压力下的吸附量, 发现 263K 时的超额吸附量要大于 298 K、313 K 时的超额吸附量, 且不同温度下的超额吸附等温线均存在一最大超额吸附量, 263 K 时的超额吸附量在 5.0 MPa 时接近最大值, 而 298 K、313 K 时的超额吸附量则在 7.0 MPa 时接近最大值. 本文工作可为不同温度下天然气吸附存贮过程的开发及设计提供参考.

References

- 1 Cao DP, Gao GT, Wang WC. *Journal of Chemical Industry and Engineering*, 2000, 51: 23 [曹达鹏, 高广图, 汪文川. 化工学报 (*Huagong Xuebao*), 2000, 51: 23]
- 2 Matranga K R, Myers A L, Glandt E D. *Chem. Eng. Sci.*, 1992, 47: 1569
- 3 Zhou J. Postdoc Research Report. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2000 [周健, 博士后出站报告, 北京: 北京化工大学, 2000]
- 4 Zhou J, Wang WC. *Chinese J. of Chem. Eng.*, 2001 (in press)
- 5 Zhou J, Wang WC. *Langmuir*, 2000, 16: 8063
- 6 Allen M P, Tildesley D J. *Computer Simulation of Liquids*, Clarendon Press: Oxford, UK, 1987
- 7 Steele W A. *Surf. Sci.*, 1973, 36: 317
- 8 Panagiotopoulos A Z. *Mol. Phys.*, 1987, 61: 813
- 9 Panagiotopoulos A Z, Quirke N, Stapleton M, Tildesley D J. *Mol. Phys.*, 1988, 63: 527
- 10 Lastoskie C, Gubbins K E, Quirke N. *Langmuir*, 1993, 9: 2693
- 11 Chun M S, Phillips R J. *AIChE J.*, 1997, 43: 1194
- 12 Johnson J K, Zollweg J A, Gubbins K E. *Mol. Phys.*, 1993, 78: 591

Gibbs Ensemble Monte Carlo Simulation of Adsorption Equilibrium of Methane*

Zhou Jian Wang Wen-Chuan

(College of Chemical Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029)

Abstract The adsorption equilibrium of methane in activated carbon was simulated by the Gibbs ensemble Monte Carlo (GEMC) method. A modified GEMC method was proposed to simulate the adsorption equilibrium at a specified pressure. The excess adsorption at 263 K is larger than that at 298 K or 313 K. There exists a maximum excess adsorption at each temperature. At 263 K, the excess adsorption reaches the maximum at 5.0 MPa; while at 298 K or 313 K, the excess adsorption reaches the maximum at about 7.0 MPa.

Keywords: Methane, Adsorption, Molecular simulation, Gibbs ensemble Monte Carlo