

[Article]

www.whxb.pku.edu.cn

分子模拟噻吩、苯、正己烷混合物在 MFI 和 MOR 中的吸附行为

曾勇平 居沈贵* 邢卫红 陈长林

(南京工业大学化学化工学院, 南京 210009)

摘要: 采用 GCMC 方法模拟了噻吩-苯二元组分和噻吩-苯-正己烷三元组分在 MFI 和 MOR 沸石中的吸附分离性能. 结果表明, 对于噻吩-苯二元体系, 在 MFI 孔道中, 噻吩分子比苯分子都优先定位于孔道的交叉部分, 当总压升高时, 苯的吸附量增加, 噻吩的吸附量保持不变, 苯分子被噻吩分子“挤”到直型孔道之中, 该二元体系符合 Clark 等提出的竞争吸附模型. 而对于在 MOR 中的吸附, 噻吩和苯分子没有表现出明显不同的优先吸附位, 符合 Clark 等提出的体积填充模型. 对于噻吩-苯-正己烷三元体系, 在 MFI 沸石中, 正己烷的吸附量最大, 噻吩和苯的吸附量很小. 而对于 MOR 沸石, 噻吩的吸附量最大, 苯和正己烷的吸附量小, 对于这三种较大尺寸的分子, 只能位于 MOR 主孔道中, 当存在着少量的正己烷分子时, 就影响到了苯的吸附, 而正己烷对噻吩在 MOR 孔道中填充的影响要比苯小, 噻吩的吸附量影响不大.

关键词: 吸附; 分子模拟; 噻吩; 苯; 正己烷; 沸石

中图分类号: O647, TQ028

Adsorption of Mixtures of Thiophene, Benzene and *n*-hexane in MFI and MOR Using Molecular Simulation

ZENG Yong-Ping JU Shen-Gui* XING Wei-Hong CHEN Chang-Lin

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, P. R. China)

Abstract: The adsorption of binary and ternary mixtures of thiophene, benzene, and *n*-hexane in MFI and MOR zeolites was simulated by using the Monte Carlo technique in grand canonical ensemble. The binary simulation results showed that thiophene molecules took precedence over benzene molecules to occupy the intersection sites in MFI. When the pressure was raised, the loading of benzene increased gradually, whereas the loading of thiophene reached a plateau. Benzene molecules were pushed to the zig-zag or straight channels by thiophene molecules. The binary system in MFI conformed with competition model by Clark *et al.* However, there were no distinct preferred sites for adsorption of thiophene and benzene on MOR zeolite, and the systems complied with volume filling model. The ternary simulation results showed that the adsorptive amount of *n*-hexane was the greatest, while the thiophene and benzene are adsorbed very little in MFI zeolite. The adsorptive amount of thiophene was the greatest, while the *n*-hexane and benzene were adsorbed very little in MOR zeolite. For the molecules with bulkier size, they could occupy only the main channel in MOR. A little amount of *n*-hexane had a stronger effect on the adsorption of benzene than that of thiophene.

Key Words: Adsorption; Molecular simulation; Thiophene; Benzene; *n*-hexane; Zeolite

在工业过程中往往涉及到混合物的分离, 如烷烃、异构体及其衍生物等. 如何分离这些混合物, 是化学工程师关注的课题. 常规的方法有精馏、萃取等, 但这些方法很难解决一些沸点、相对挥发度接近的异构体的分离. 由于吸附法能够基于一定的分

子尺寸和形状引起的竞争吸附, 克服常规方法的障碍, 通过选择合适的吸附剂和操作条件即可达到分离^[1,2]的目的.

通过吸附的方法脱除汽油中微量硫是吸附分离的一个重要应用. 如环保要求油品中硫含量应控制

Received: July 13, 2006; Revised: October 24, 2006.

*Corresponding author. Email: jushengui@njut.edu.cn.

国家自然科学基金(20436030)和博士创新基金(BSCX200507)资助项目

© Editorial office of Acta Physico-Chimica Sinica

在一个很低的范围内;又如燃料电池中铂电极的工作条件要求硫含量在 $0.1 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 以下^[3]. 汽油和柴油中含有微量噻吩及其衍生物,其中含有一定量的苯及其衍生物(20%–30%),及大量直链和支链烷烃(占70%–80%),因此对深度脱硫吸附剂的筛选提出了更高的要求,应对噻吩具有非常好的选择性,对苯的衍生物具有适度的亲和性,而对烷烃类具有尽可能低的吸附性能.

文献中有一些对短链烷烃混合物在沸石中吸附的报道^[4,5],但缺少更加完整的吸附等温线数据,而基于硫化物的混合物的吸附等温线的数据就更加缺乏.分子模拟是获得所需要的宏观热力学信息的一种有效方法^[6]. MFI 和 MOR 沸石是催化分离中应用较多的两种沸石,已经得到许多研究者的关注.本文采用中孔类型的分子筛 MFI 和大孔类型的分子筛 MOR 来比较苯、正己烷、噻吩混合物的吸附性能,为研制汽油吸附脱硫吸附剂提供一定的理论依据.

1 势能模型及力场

主客体分子的位-位之间的作用为短程的 Lennard-Jones(L-J)势能和长程的点电荷势的加和:

$$\mu_{ij} = \frac{A}{r_{ij}^{12}} + \frac{B}{r_{ij}^6} + \frac{C}{r_{ij}^2} + D + \frac{q_i q_j}{r_{ij}^2} \quad (1)$$

其中, $A=4\epsilon_{ij}\sigma_{ij}^{12}$, $B=4\epsilon_{ij}\sigma_{ij}^6$, 这里 r_{ij} 为位 i, j 之间的距离, q_i, q_j 为位 i, j 上的偏电荷, $\epsilon_{ij}, \sigma_{ij}$ 为 L-J 参数. 对于噻吩和正己烷分子与沸石之间的短程作用采用 L-J 势能模型,而对于苯分子则采用扩展的 L-J 势能模型^[7]. 势能截断距离取为 $r_c=1.3 \text{ nm}$, 对于静电作用能采用 Ewald 加和方法计算. 沸石模型体系见表 1.

表 1 沸石在模拟中的结构参数

Table 1 The zeolite structure parameters used in the simulations

Silicalite	Composition	Symmetry	Unit cells	a/nm	b/nm	c/nm
MFI	Si ₃₆ O ₁₉₂	Pnma	2×2×2	4.014	3.984	2.684
MOR	Si ₄₈ O ₉₆	Cmcm	2×2×4	3.619	4.103	3.009

考虑到氧原子对硅原子的屏蔽,忽略硅原子与吸附质分子间的作用,吸附质分子与沸石晶格原子之间的作用力场参数见表 2.

由于考虑噻吩和苯分子为刚性分子,限制了自由度,因此分子的内能为零,而对于正己烷不宜采用这种限制,分子内的作用能为

$$U^{AA} = \sum_i^N \sum_{j>i}^N \mu_{ij} + \sum_i^K \mu^{\text{bending}}(\theta_i) + \sum_i \mu^{\text{torsion}}(\phi_i) \quad (2)$$

其中, $\mu^{\text{bending}}(\theta_i) = \frac{1}{2} k_\theta [\theta - \theta_0]^2$, $\mu^{\text{torsion}}(\phi_i) = \sum_{k=0}^5 c_k (\cos \phi_{ij})^k$

正己烷分子内作用参数参见 June 等^[10]的工作.

噻吩分子被作为一个五点电荷模型,采用 Gaussian03 包的密度泛函方法(B3LYP/6-311++G(d,p))得到 S 和 CH 的偏电荷分别为 -0.16, -0.14 和 0.22,与实验值很吻合^[11],我们已将结果应用到全硅 Y 和 NaY 沸石吸附模拟中^[8]. 苯的电荷取自文献^[12],正己烷分子不考虑静电作用. 沸石中硅、氧原子的静电荷分别为 +2, -1.

2 计算方法

计算方法包含三种类型的运动形式,即分子在流体中的随机移动或转动,随机的分子删除和插入^[13]. 本文采用 Snurr 等^[13]描述的插入方法,根据沸石中能量有利的位置采用偏倚,使更多的尝试能够被接

表 2 吸附质-沸石 L-J 参数

Table 2 Short range L-J parameters for adsorbates-zeolite

		σ/nm	ϵ/K		σ/nm	ϵ/K
thiophene-zeolite short range L-J parameters ^[9]	CH _{3/2} -O	0.37	68.00	S-O	0.33	88.47
thiophene-thiophene short range L-J parameters	CH _{3/2} -CH _{3/2}	0.38	50.80	S-S	0.355	125.8
	S-CH _{3/2}		LB*			
n-hexane-zeolite short range L-J parameters	CH ₃ -O	0.364	54.4	CH ₂ -O	0.364	87.5
n-hexane-n-hexane short range L-J parameters ^[9]	CH ₃ -CH ₃	0.377	98.1	CH ₂ -CH ₂	0.393	47.0
	CH ₃ -CH ₂	0.384	67.9			
		A	B	C	D	
benzene-zeolite short range L-J parameters	C _{aro} -O**	333877.750	451.830			
	H-O**	40082.500	121.703			
	C _{aro} -C _{aro}	698828.900	569.700		8.389	-0.3346
benzene-benzene short range L-J parameters	H-H	6630.000	18.600		8.389	-0.3346
	C _{aro} -H	91826.000	126.260		-8.389	0.3346

*Lorentz-Berthelot mixing rule, **Applying Slater-Kirkwood equation, see Ref.[10]

受. 在整个模拟过程中, 模拟体积被划分成小的立方体 N_{cub} , 每一个小体积元 n 附一个权重 $w(n)$. 权重函数定义如下:

$$w(n) = \frac{\exp[-\beta U(n)]}{\sum_{j=1}^{N_{\text{cub}}} \exp[-\beta U(j)]} \quad (3)$$

$U(j)$ 为在体积元 j 中吸附质分子与吸附剂间的作用能. 根据权重函数随机选择一个体积元, 将分子插入到该体积元中. 分子插入接受的概率为 $\min(1, P_{\text{acc}})$,

$$P_{\text{acc}} = \frac{1}{w(n)} \frac{V_{\text{cub}}}{V} \left\{ \frac{fV}{(N+1)kT} \exp[-\beta \Delta U] \right\} \quad (4)$$

式中, V_{cub} 为体积元的体积, V 为模拟盒子的体积, N 为沸石中吸附分子的数目, f 为吸附质的逸度, $\beta = 1/kT$, ΔU 为插入前后势能的变化.

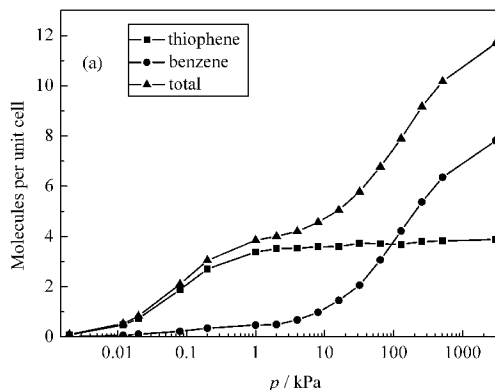
为了保持细致平衡, 成功删除一个存在分子的概率如下:

$$P_{\text{acc}} = w(n) \frac{V}{V_{\text{cub}}} \left\{ \frac{N\beta}{fV} \exp[-\beta \Delta U] \right\} \quad (5)$$

对于正己烷分子, 使用 CBMC 方法采取原子逐一生长的方式来产生分子, 这种方法以偏倚的方式根据规则调整接受率. 关于 CBMC 方法的具体实施细节可以参考文献[13].

对所有的模拟计算, 混合物整个循环为 6×10^6 MCS. 对于噻吩和苯分子在沸石中移动、转动、插入一个分子和删除一个分子的概率均为 25%. 对于正己烷分子移动、转动、插入一个分子、删除一个分子和部分生长概率均为 20%. 所有计算都是由实验室改写的 Fortran 代码在 Linux 平台上运行完成的.

3 结果与讨论



3.1 噻吩/苯二元体系在 MFI 和 MOR 中的吸附

噻吩/苯两组分在 MFI 和 MOR 分子筛中的吸附等温线见图 1. 图 1(a、b) 中噻吩和苯的气相组成各为 50%, 温度为 363 K. 在低压下, 当有噻吩存在时, 只有少量的苯分子被吸附, 噻吩的吸附量要比苯大, 表明这两种类型的分子筛对噻吩分子有很好的选择性. 非常有趣的是, 对于 MFI 分子筛, 噻吩分子在温度为 363 K, 压力为 1 kPa 时, 就接近一个平台, 每个单胞接近 4 个分子, 而当压力逐渐升高时, 苯分子的吸附量逐渐增大. 当苯分子的吸附量增大时, 噻吩分子的吸附量仍然不变, 这与 MFI 的结构有关, 每个单胞的 MFI 分子筛有四个交叉孔道, 噻吩分子优先占有这些孔道, 当压力升高时, 苯分子被挤往直型或 zig-zag 孔道之中. 图 2 为不同压力下, 苯、噻吩在 MFI 孔道中的分布. 从图中可以看出, 当压力升高时, 苯分子定位于直型孔道之中, 而噻吩分子仍定位于交叉孔道. 对于 MOR 分子筛, 压力达到 10 kPa 时, 噻吩吸附量达到每个单胞 2.5 个分子的平台. 对于 MOR, 当压力升高时, 苯的吸附量的增加不明显.

表 3 是噻吩和苯在两种沸石中, 不同的组成下, 组成相和吸附量的关系. 对于 MFI 分子筛, 在一定压力 (10 kPa) 下, 总的吸附量在每个单胞 4.070–4.933 个分子, 噻吩分子和苯分子主要吸附在 MFI 孔道中的交叉位. 而对于 MOR 分子筛, 总的吸附量有下降的趋势, 这与分子筛孔道和噻吩、苯分子的构型有关, 虽然苯分子的分子尺寸要比噻吩分子大, 但分子构型与 MOR 孔道结构更匹配, 堆积也更紧密, 这种堆积效应可能有效地减小了尺寸构型熵的影响. 在 MFI 孔道中, 在直型孔道中也存在着类似的情形, 这种现象反映在苯分子比噻吩能更有效地匹配直型孔

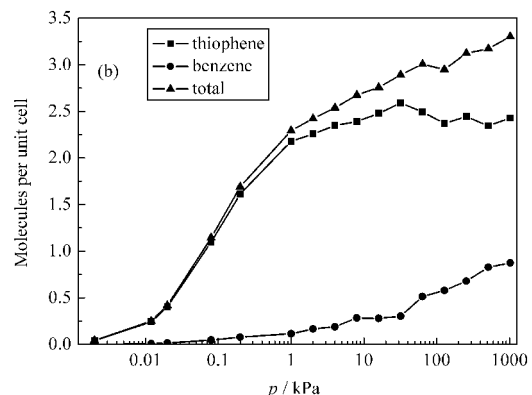


图 1 噻吩-苯(50%-50%)在 MFI 沸石中吸附等温线

Fig.1 GCMC simulation isotherms for thiophene/benzene (50%-50%) in zeolites 363 K; (a) MFI, (b) MOR

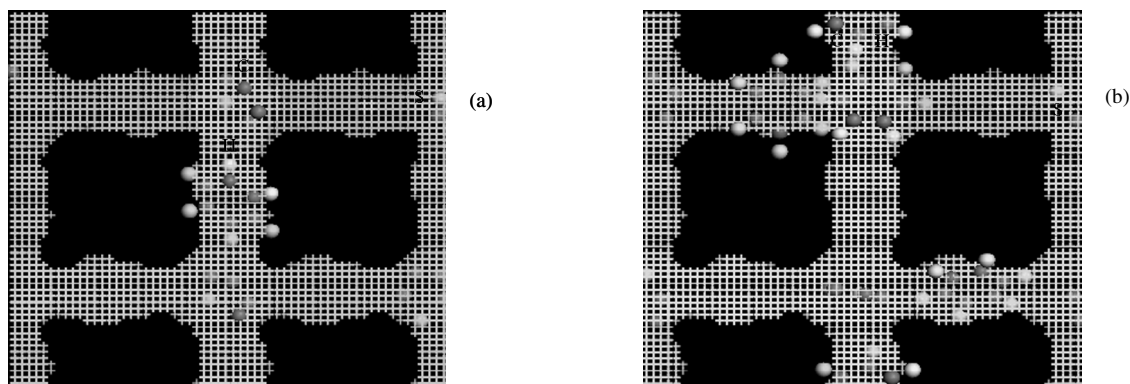


图 2 噻吩和苯在 MFI 孔道中的位置分布图

Fig.2 Sites distribution of thiophene and benzene at 363 K

The gas-phase partial pressures of 5 kPa (a) and 50 kPa (b). The faint gray outline is the accessible volume of MFI. The Ne atom is the probe molecule.

道. 比较 MFI 和 MOR 分子筛, 在噻吩浓度很低的情况下, 噻吩在 MFI 分子筛的吸附等温线比 MOR 分子筛吸附等温线更陡峭, 表明在大量苯存在时, 痕量噻吩也能从混合物中以 MFI 分子筛选择性地脱除. Weitkamp 等^[14]以 ZSM5 从苯和噻吩混合物中选择性地脱除噻吩, 证实了这种现象的存在.

Clark 等^[15]定义了四种模型区分两组分在不同类型位的沸石中的吸附. 这些模型都是基于构成混合体系的纯组分在沸石中的优先吸附位. 如果两种吸附质不呈现任何的分离效应, 而按照各自的体积比例填充每一个吸附位, 该体系则称为体积填充模型. 如果两纯组分有不同的优先吸附位, 则这两组分的混合体系仍然保持和单个纯组分相类似的优先吸附位, 则该混合物称为调和模型. 当两组分有相同的吸附位时, 它们在混合物中竞争相同的吸附位, 这种模式称为竞争模型. 而当一个组分将另一个组分挤到更匹配的位置时, 该体系服从于调整模型.

对于噻吩/苯的混合物在 MFI 中的吸附, 这两种组分都优先吸附于交叉孔道位置, 因此该体系可以用竞争模型来描述. 因为在分子填充交叉孔道位置时, 一个交叉位仅容纳一个分子, 因此吸附质分子对每个单胞中 4 个交叉位存在着竞争. 而在这些交叉位置, 噻吩分子的作用比苯分子要强得多. 这从图 2 中看出, 噻吩分子占住了每个单胞的交叉位, 当压力逐渐升高时, 噻吩分子将更多的苯分子挤向了直型孔道. 而对于在 MOR 中的吸附, 噻吩和苯分子没有表现出不同的优先吸附位, 它们符合体积填充模型.

图 3 为 MFI 和 MOR 分子筛在固定压力为 10 kPa 时, 噻吩和苯在不同的组成下, 气相和吸附相的关系. 吸附相中的组成高于气相, 则噻吩将被选择性地吸附. 对于 MFI 沸石, 在整个浓度范围内, 都表现出较强的吸附选择性, 对于这种体系遵从于 Clark 等^[15]提出的竞争吸附模型. 而对 MOR, 在整个浓度

表 3 不同气相组成时噻吩-苯二元混合物在 MFI 和 MOR 中的吸附

Table 3 Adsorption for thiophene and benzene and their binary mixtures on MFI and MOR at different gas phase compositions

$x_{\text{thiophene}}$	MFI(molecules per unit cell)			MOR(molecules per unit cell)		
	$\Gamma_{\text{thiophene}}$	Γ_{benzene}	Γ_{total}	$\Gamma_{\text{thiophene}}$	Γ_{benzene}	Γ_{total}
0.01	0.347	4.405	4.752	0.042	3.538	3.580
0.1	2.042	2.792	4.834	0.347	3.249	3.596
0.2	2.703	2.337	5.040	0.912	2.387	3.299
0.3	3.169	1.764	4.933	1.832	1.019	2.851
0.4	3.582	1.291	4.873	2.327	0.375	2.702
0.5	3.588	1.107	4.695	2.415	0.284	2.699
0.6	3.594	0.995	4.589	2.486	0.235	2.721
0.7	3.791	0.945	4.736	2.538	0.144	2.682
0.8	3.904	0.472	4.376	2.631	0.045	2.676
0.9	4.002	0.176	4.178	2.688	0.038	2.726
1.0	4.070	0.000	4.070	2.730	0.000	2.730

$T=363 \text{ K}, p_{\text{total}}=10 \text{ kPa}$

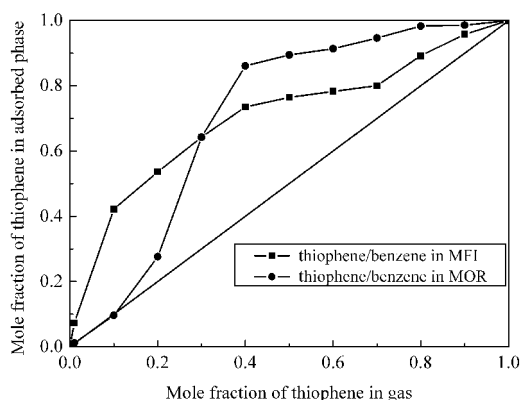


图3 噻吩-苯二元体系在 MFI 和 MOR 中的 $x-y$ 相图
Fig.3 $x-y$ diagrams of the two different binary systems in MFI and MOR
 $T=363\text{ K}, p_{\text{total}}=10\text{ kPa}$

范围内表现出一定的恒沸性. 从结果来看, MFI 沸石比MOR 沸石对噻吩分子的吸附表现出更强的选择性.

3.2 噻吩/苯/正己烷在 MFI 和 MOR 中的吸附

由于汽油中存在着一些直链烷烃, 它们的存在可能影响分子筛对噻吩的吸附性能. 图 4(a、b)为苯-

噻吩-正己烷三组分(组成分别为 0.333-0.333-0.333)在温度为 373 K 时, 在 MFI 和 MOR 沸石中吸附的等温线. 从图中可以看出, 这两种体系表现出不同的吸附行为. 对于 MFI 沸石, 正己烷的吸附量最大, 噻吩和苯的吸附量非常小, 尤其对于苯, 其吸附量最小. 由于 MFI 孔道存在着“之”型孔道, 而正己烷的长度和构型刚好与 MFI 沸石“之”型孔道存在着冻结匹配^[16], 这样在竞争吸附中, 处于直型孔道中苯分子的吸附尤为不利, 另一方面噻吩分子在交叉位的吸附也受到了正己烷分子在孔道中分布的影响, 因此这两种环形分子在 MFI 沸石中的吸附量都较小. 而对于 MOR 沸石, 孔道结构与 MFI 存在着较大的差异, 对于这三种较大尺寸的分子, 只能位于主孔道中, 当存在着少量的正己烷分子时, 就影响到了苯的吸附, 而噻吩分子的尺寸比苯小, 正己烷对噻吩在 MOR 孔道中填充的影响要比苯小, 噻吩的吸附量影响不大. 图 5 为为噻吩-苯-正己烷三元体系在 MFI 和 MOR 沸石中吸附的密度分布图. 从图 5(a)可以看出, 正己烷能更好地匹配 MFI 沸石孔道, 仅在一

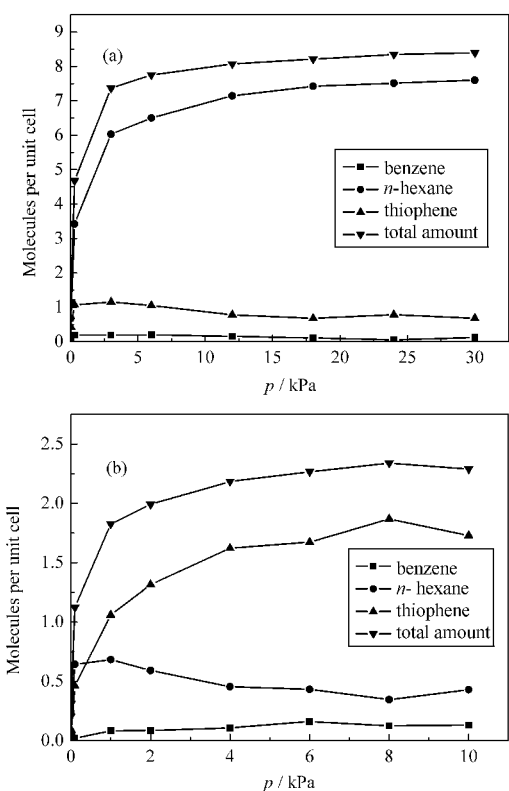


图4 噻吩-苯-正己烷在组分为 0.333-0.333-0.333, 373 K 时在(a)MFI 和(b)MOR 中吸附等温线
Fig.4 Adsorption isotherms of benzene-thiophene-*n*-hexane mixtures (0.333-0.333-0.333) in (a) MFI and (b) MOR at 373 K

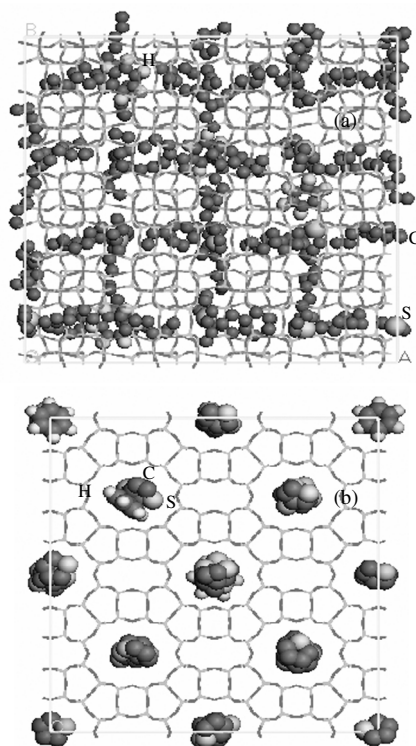


图5 噻吩-苯-正己烷在 MFI, MOR 沸石中的密度分布概率图
Fig.5 A snapshot of density distribution of thiophene-benzene-*n*-hexane in zeolites
 (a) MFI, projected on $x-y$, (b) MOR, projected on $x-y$;
 The lines are zeolite framework; $T=373\text{ K}, p_{\text{total}}=32\text{ kPa}$

些交叉孔道能看到噻吩分子, 而部分苯分子被挤向“之”形和直型孔道, 图 5(b)显示噻吩和苯分子能更好地匹配 MOR 孔道, 正己烷的吸附很少.

对于选择合适的脱硫吸附剂, 当体系不存在正己烷时, MFI 对噻吩的吸附量很大, 而 MOR 吸附影响较小. 当体系中有正己烷存在时, 对噻吩的吸附性能不佳, 本文没有对于其它长度的链烃做进一步考察. 因此, 就这点来说, MFI 分子筛要经过进一步的改性处理, 使之消除对正构烷烃较强的吸附.

4 结 论

采用 GCMC 方法模拟了噻吩-苯二元组分和噻吩-苯-正己烷三元组分在 MFI 和 MOR 沸石中吸附分离性能. 结果表明, 对于噻吩-苯二元体系, 在 MFI 孔道中, 噻吩分子比苯分子都优先定位于孔道的交叉部分, 当总压升高时, 苯的吸附量增加, 噻吩的吸附量保持不变, 苯分子被噻吩分子“挤”到直型孔道之中, 该二元体系符合 Clark 等提出的竞争吸附模型. 而对于在 MOR 中的吸附, 噻吩和苯分子没有表现出明显不同的优先吸附位, 符合 Clark 等提出的体积填充模型.

对于噻吩-苯-正己烷三元体系, 在 MFI 沸石中, 正己烷的吸附量最大, 噻吩和苯的吸附量非常小, 尤其对于苯, 其吸附量最小. 而对于 MOR 沸石, 对于这三种较大尺寸的分子, 只能位于主孔道中, 当存在着少量的正己烷分子时, 就影响到了苯的吸附, 而噻吩分子的尺寸比苯小, 正己烷对噻吩在 MOR 孔道中填充的影响要比苯小, 噻吩的吸附量影响不大.

References

- 1 Lordgooei, M.; Rood, M. J.; Abadi, M. R. *Environ. Sci. Technol.*, **2001**, **35**: 613
- 2 Csicsery, S. M. *Pure Appl. Chem.*, **1986**, **58**: 841
- 3 Ma, X.; Sun, L.; Song, C. *Catalysis Today*, **2002**, **77**: 107
- 4 Abdul-Rehman, H. B.; Hasanain, M. A.; Loughlin, K. F. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1990**, **29**: 1525
- 5 Dunne, J. A.; Rao, M.; Sircar, S.; Gorte, R. J.; Myers, A. L. *Langmuir*, **1997**, **13**: 4333
- 6 Guo, X. D.; Huang, S. P.; Teng, J. W.; Xie, Z. K. *Acta Phys.-Chim. Sin.*, **2006**, **22**(3): 270 [郭向丹, 黄世萍, 滕加伟, 谢在库. 物理化学学报, **2006**, **22**(3): 270
- 7 Gupta, A.; Clark, L. A.; Snurr, R. Q. *Langmuir*, **2000**, **16**: 3910
- 8 Ju, S.; Zeng, Y.; Xing, W.; Chen, C. *Langmuir*, **2006**, **22**: 8353
- 9 Maginn, E. D.; Bell, A. T.; Theodorou, D. N. *J. Phys. Chem.*, **1995**, **99**: 2057
- 10 June, R. L.; Bell, A. T.; Theodorou, D. N. *J. Phys. Chem.*, **1990**, **94**: 8232
- 11 Pasterny, K.; Wrzalik, R.; Kupka, T.; Pastern, G. *J. Mol. Struct.*, **2002**, **614**: 297
- 12 Frenkel, D.; Smit, B. *Understanding molecular simulation from algorithms to applications*. New York: Academic Press, 1996
- 13 Snurr, R. Q.; Bell, A. T.; Theodorou, D. N. *J. Phys. Chem.*, **1993**, **97**: 13742
- 14 Weitkamp, J.; Schwark, M.; Ernst, S. *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, **1991**: 1133
- 15 Clark, L. A.; Gupta, A.; Snurr, R. Q. *J. Phys. Chem. B*, **1998**, **102**: 6720
- 16 Vlugt, T. J. H.; Krishna, R.; Smit, B. *J. Phys. Chem. B*, **1999**, **103**: 1102