

超临界流体中 CO 和 H₂ 吸附过程的 Monte Carlo 模拟

贾玉香^{1,2}郭向云¹

(¹ 中国科学院山西煤炭化学研究所, 煤转化国家重点实验室, 太原 030001; ² 中国科学院研究生院, 北京 100039)

摘要 利用 Monte Carlo (MC) 方法, 研究了一氧化碳和氢气在不同密度正己烷中的等温吸附情况. 模型考虑了正己烷密度对一氧化碳和氢气在催化剂表面吸附量与吸附速率的影响. 结果表明, 主要有三个因素会影响溶质的吸附量: 当溶剂密度低于其临界密度时, 体系压力是影响溶质吸附量的主要因素; 当体系处于超临界区时, 超临界溶剂的溶解能力以及溶质和溶剂之间的竞争吸附是影响溶质吸附量的主要因素. 在一定范围内增加溶剂的密度(压力)可以提高溶质在催化剂表面的吸附速率.

关键词: 超临界流体, Monte Carlo 模拟, 吸附, 甲醇合成

中图分类号: O641

超临界流体作为反应介质有许多特点, 如可增强体系的传热、传质能力, 提高产物的选择性, 增强溶剂的萃取能力等. 因此, 超临界流体在许多领域已经得到广泛的应用, 尤其是超临界反应技术已成为最令人感兴趣的领域之一^[1]. 一氧化碳加氢合成甲醇虽然早已实现工业化, 但这一反应过程中存在的热力学平衡及传热限制一直是影响甲醇转化率提高的主要因素. 鉴于超临界流体具有上述独特的性质, 钟炳等^[2]将超临界正己烷引入甲醇合成反应体系中, 在解决热力学平衡及传热限制方面取得了显著进展, 从而使甲醇转化率达到 90% 以上. 在这个过程中, 超临界介质起了非常关键的作用. 关于超临界流体的大量理论和实验研究表明, 超临界流体和固体表面之间的相互作用, 以及超临界流体和溶质分子之间的相互作用, 对有关的超临界过程具有重要的影响^[3-5]. 对超临界合成甲醇过程的研究表明, 压力对反应有很大的影响, 而且超临界流体作为介质的许多性质都与密度密切相关^[6]. 然而仅通过宏观的实验结果很难从微观角度理解超临界溶剂在甲醇合成反应中的作用机理.

计算机模拟, 尤其是分子水平上的模拟方法, 如 Monte Carlo (MC) 方法和分子动力学 (MD) 方法, 在研究微观过程和机理方面, 具有非常明显的优势. 张小岗等^[7-9]曾用 MC 方法研究了甲醇在超临界正己烷和环己烷中的微观溶液构型以及甲醇的团簇

数和正己烷的摩尔分数对催化剂活性的影响. 我们^[10]也用 MC 方法研究了超临界正己烷对甲醇分子从催化剂表面脱附过程的影响, 发现在临界密度前, 压力可促进甲醇脱附, 而达到临界密度之后, 压力对甲醇脱附速率几乎没有影响. 在本文中, 我们继续利用 MC 方法研究超临界正己烷对甲醇合成的反应物(一氧化碳和氢气)在催化剂表面吸附过程的影响, 主要通过改变溶剂的密度以达到改变体系压力的目的. 我们主要考察了不同密度(压力)正己烷对一氧化碳和氢气的吸附量和吸附速率的影响, 希望借此进一步了解超临界正己烷在整个甲醇合成反应中所起的作用.

1 Monte Carlo 方法

1.1 势能函数

在 MC 模拟中, 最重要的是选择合适的相互作用势模型. 由于人们对 Lennard-Jones 流体的研究最多, 有较完善的数据基础, 因此本文采用 L-J 势能函数:

$$E_{ab} = \sum_i^a \sum_j^b 4\varepsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right]$$

式中 E_{ab} 为分子间的相互作用势能, r_{ij} 为不同基团之间的距离, 势阱深度(能量参数) $\varepsilon_{ij} = (\varepsilon_i \varepsilon_j)^{1/2}$, 粒子碰撞的有效直径 $\sigma_{ij} = (\sigma_i + \sigma_j)/2$. 模拟过程中每个正己烷分子用两个 CH₃ 和四个 CH₂ 基团表示,

表 1 模拟中所使用的势能参数

Component	Site	σ/nm	$\epsilon/\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$
CO	CO	0.3807	579.6
H ₂	H ₂	0.2963	184.8
<i>n</i> -C ₆ H ₁₄	CH ₃	0.3905	730.8
	CH ₂	0.3905	491.4
Cu	Cu	0.2227	40001

σ : effective diameter; ϵ : energy parameter

一氧化碳和氢气分别作为单独的基团考虑. 正己烷、一氧化碳以及氢气中各基团的 L-J 参数列于表 1 中^[11-13].

1.2 模拟方法

MC 模拟采用传统的 Metropolis 算法和周期边界条件. 利用 MC 模拟时, 混合物分子的初始构型在立方元胞中采用随机分布, 然后让这些分子在元胞中随机移动, 计算移动前后两个构型的能量变化 $\Delta\epsilon$. 根据能量变化 $\Delta\epsilon$, 决定是否接受新构型. 当 $\Delta\epsilon \leq 0$, 接受新构型; 当 $\Delta\epsilon > 0$ 时, 以概率 $P = \exp(-\Delta\epsilon/k_B T)$ 接受新构型, 即产生一个随机数 ξ , 如果 $\xi < P$, 则接受新构型. 模拟中催化剂表面采用铜的二维平方网格表示, 原子之间的距离为 0.256 nm. 将正己烷分子看成线型分子, 正己烷分子的结构参数为: C-C 键长 0.1526 nm, 键角 109.47°. 碳链的构成采用自由旋转链模型, 即键长和键角固定不变, 内旋角可以随机取值. 因此, 对于正己烷不但要考虑分子的平动, 还要考虑分子的转动. 一氧化碳和氢气均作为球形分子处理. 体系中所有分子质心的最大平动距离为 0.03 nm, 最大转动角度为 15°, 分子运动的接受率约为 25% ~

35%. 模拟中应用截断势能, 截断距为 1.15 nm. 为加快运算速度, 程序中使用了 Link-cell-list 方法^[14].

2 结果与讨论

2.1 在不同密度正己烷中的等温吸附量

在一个 16 nm × 16 nm × 2.5 nm 的模拟元胞中, 随机放置 300 个 CO 或 H₂ 分子, 然后向体系中增加 C₆H₁₄ 分子, 分别计算不同密度 C₆H₁₄ 中 CO 或 H₂ 的平衡吸附量. 模拟温度为 523 K, 正己烷的密度范围从 0 到 0.67 g · cm⁻³, 相应的元胞中大约含有 0 ~ 3000 个正己烷分子.

图 1 给出了一氧化碳和氢气在铜表面的平衡吸附量随体系中正己烷密度的增加而变化的情况. 从图 1 中看到, 当正己烷密度在 0 到 0.67 g · cm⁻³ 范围内变化时, 一氧化碳和氢气在催化剂表面的吸附量都是正己烷密度的函数. 随着正己烷密度逐渐增大, 在达到临界密度 ($\rho = 0.23 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$) 之前, 一氧化碳和氢气的吸附量均随正己烷密度的增加而迅速增长. 当正己烷密度继续增加进入超临界区时, 一氧化碳的吸附量开始下降, 而氢气的吸附量则趋向于稳定. 也就是说, 一氧化碳在正己烷临界点附近出现最大吸附量. 对于氢气的吸附, 虽然在正己烷密度区间未出现最大值, 但在临界点以后溶剂密度增加对氢气吸附的影响不大.

图 2 给出了同样温度条件下, 随正己烷密度增加, 溶剂本身在催化剂表面的平衡吸附情况. 从图 2 可以看出, 在临界点以前(低压区), 溶剂吸附量随密度增加而迅速增长; 当密度超过临界点时, 溶剂等温吸附线的变化逐渐趋向于平缓, 但依然呈上升趋势. 在临界点之后, H₂ 存在时正己烷的吸附量要明显高于 CO 存在时的吸附量. 图 2 表明, 超临界正己

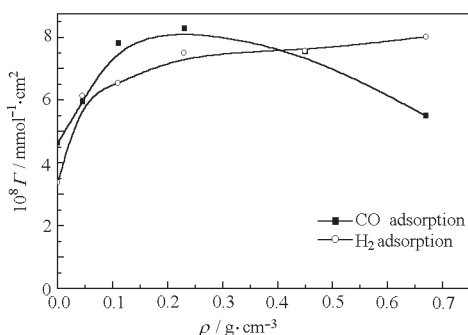


图 1 $T = 523 \text{ K}$ 时不同密度正己烷中 CO 和 H₂ 的等温吸附行为

Fig. 1 CO and H₂ adsorption as a function of *n*-hexane density at $T = 523 \text{ K}$

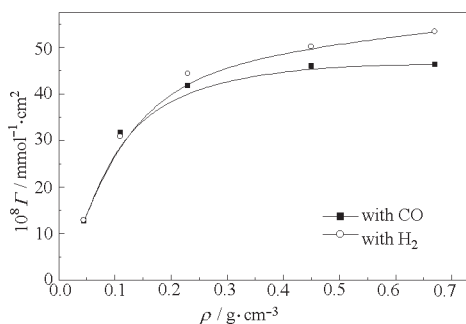


图 2 $T = 523 \text{ K}$ 时不同密度正己烷与 CO 或 H₂ 共存时的正己烷吸附行为

Fig. 2 C₆H₁₄ adsorption as a function of its density at $T = 523 \text{ K}$

烷和催化剂表面之间确实存在较强的相互作用, 溶剂在催化剂表面的吸附量与溶质有很大关系.

图 1 表明, 当溶剂密度较小时, 随着压力增加, 溶质一氧化碳和氢气在催化剂表面的吸附量迅速增加. 这时虽然溶剂的吸附量也在增加, 但由于总吸附量有限, 表面仍有大量吸附空位, 溶剂和溶质之间的竞争吸附不明显, 溶剂的存在对溶质吸附影响不大. 因此, 在低压区体系压力增加对溶质的吸附起促进作用. 然而随着溶剂密度进一步增加, 达到临界点以后, 超临界溶剂对溶质的溶解能力会明显增加, 同时由于溶剂和溶质在催化剂表面竞争吸附, 因此溶剂吸附对溶质吸附的影响也逐渐超过了压力的作用.

图 1 中一氧化碳在临界点附近出现最大吸附而氢气则趋向于稳定, 这主要是因为 CO 和 H₂ 具有不同的分子尺寸. 从表 1 可知, CO 和 H₂ 分子的有效直径分别为 0.3807 nm 和 0.2963 nm, 相差将近 0.1 nm, 当它们在催化剂表面上发生吸附时会处于不同的“吸附层”. 正己烷分子的有效直径为 0.3905 nm, 与 CO 分子几乎相同, 也就是说, 正己烷和 CO 在催化剂表面吸附时处于同一个吸附层, 因此存在较强的竞争吸附. 而正己烷和 H₂ 的有效直径相差 0.1 nm, 吸附不在同一吸附层, 竞争吸附不明显. 因此, 会出现图 1 中 CO 在临界点附近接近最大吸附而 H₂ 吸附趋向于稳定的现象. 图 2 中, CO 存在时的溶剂吸附量较低, 也是由于溶剂分子竞争吸附的原因.

2.2 在不同密度正己烷中的等温吸附速率

为了进一步了解超临界介质对溶质吸附过程的

影响, 我们研究了 CO 和 H₂ 在催化剂表面的吸附速率与正己烷密度的关系. 在计算 CO 和 H₂ 在催化剂表面平衡吸附量的时候, 每完成 2000 mcs (2 ps), 就分别计算每种溶质的平衡吸附量, 并求其吸附百分率, 然后用平衡吸附百分率和时间做图, 得到图 3 和图 4. 图 3 和图 4 分别给出了当模拟温度为 523 K 时, CO 和 H₂ 在 10 ps 范围内的等温吸附速率曲线. 从图 3 和图 4 中可以看出, 溶剂密度(体系压力)对 CO 和 H₂ 在催化剂表面吸附速率有明显影响, 溶质的吸附速率随体系压力的增加而增大, 但是系统压力的增加对 CO 和 H₂ 吸附的影响程度是不同的. 这些现象依然可以用正己烷和溶质在催化剂表面存在竞争吸附来解释. 随着正己烷密度(压力)的增大, 正己烷在催化剂表面的竞争吸附对 CO 吸附的影响较大, CO 的吸附活性位相应减少, 这样会使 CO 的吸附速率减慢, 因此削弱了体系压力对 CO 吸附速率的影响. 而 H₂ 吸附则较少受到正己烷竞争吸附的影响, 所以会出现体系压力增加对 H₂ 在催化剂表面的吸附速率的影响远比对 CO 吸附速率的影响明显. 这些结果和上面正己烷对 CO 和 H₂ 吸附量影响得出的结论是一致的. 从这些结果可以看出, 体系压力增加对每种溶质吸附速率的影响程度不同, 但总的来说, 压力在一定范围内增加可以提高溶质的吸附速率.

因此在甲醇合成反应中, 在临界点以前增加介质的密度不但可以增加合成气在催化剂表面的吸附量, 而且可以提高其吸附速度, 对整个反应的进行会起到促进作用. 但超过临界点之后, 继续增加压力对溶质吸附的促进作用不大. 实验研究表明^[2], 当

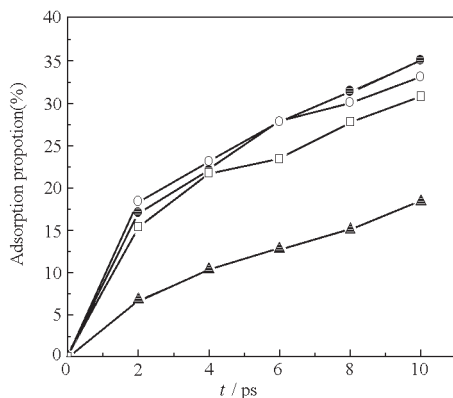


图 3 CO 在不同密度的正己烷中的吸附速率

Fig. 3 CO adsorption rate in *n*-hexane with different densities

$\rho / \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$: \blacktriangle) 0.045, \square) 0.11, \bullet) 0.23, \circ) 0.45
 $T = 523 \text{ K}$

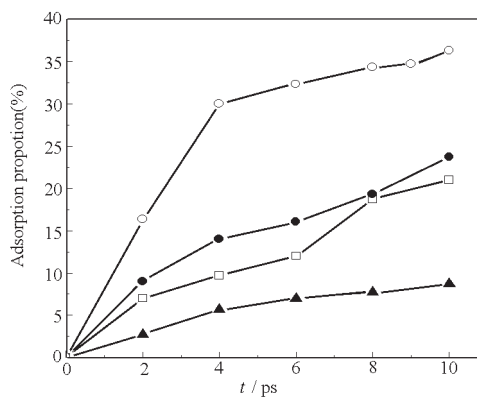


图 4 H₂ 在不同密度的正己烷中的吸附速率

Fig. 4 H₂ adsorption rate in *n*-hexane with different densities

$\rho / \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$: \blacktriangle) 0.045, \square) 0.11, \bullet) 0.23, \circ) 0.45
 $T = 523 \text{ K}$

甲醇合成反应在近临界区操作时, CO 的转化率最高;超过临界点以后, CO 转化率会有所降低. 结合图 1 和图 2, 我们认为计算机模拟结果与实验结果是一致的.

3 结 论

利用 MC 方法, 模拟了在不同密度正己烷中一氧化碳和氢气在催化剂表面的吸附情况. 通过对模拟结果分析得到以下几个结论: (1)在溶剂临界点以前, 体系的压力是影响溶质吸附的主要因素; (2)在超临界条件下, 溶质吸附受溶质和溶剂之间的竞争吸附以及溶质在超临界溶剂中溶解度的影响; (3)溶剂密度在一定范围内的增加, 可以提高溶质的吸附速率.

References

- Savage, P. E. ; Gopdan, S. H. ; Mizan, T. *AIChE J.*, **1995**, **41**(7): 1723
- Zhong, B. ; Li, W. H. ; Xiang, H. W. ; Ma, Y. G. ; Ning, J. B. ; Peng, S. Y. A method for methanol synthesis. China Patent, ZL 95115889. 1995 [钟 炳, 李文怀, 相宏伟, 马玉刚, 宁聚宝, 彭少逸. 一种合成甲醇的方法. 中国专利, ZL 95115889. 1995]
- Humayun, R. ; Tomasko, D. *AIChE J.*, **2000**, **46**(10): 2065
- Ryu, Y. K. ; Kim, K. L. ; Lee, C. H. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2000**, **39** (7): 2510
- Nitta, T. ; Shigeta, T. C. *Fluid Phase Equil.*, **1998**, **144**(1-2): 245
- Eckert, C. A. ; Ziger, D. H. ; Johnston, K. P. ; Ellison, T. K. *Fluid Phase Equil.*, **1983**, **14**: 167
- Zhang, X. G. ; Guo, X. Y. ; Zhong, B. ; Peng, S. Y. *Acta Phys. - Chim. Sin.*, **1997**, **13**(10): 898 [张小岗, 郭向云, 钟 炳, 彭少逸. 物理化学学报 (*Wuli Huaxue Xuebao*), **1997**, **13**(10): 898]
- Zhang, X. G. ; Guo, X. Y. ; Li, Y. W. ; Zhong, B. ; Peng, S. Y. *J. Chem. Eng.*, **1998**, **49**(6): 735 [张小岗, 郭向云, 李永旺, 钟 炳, 彭少逸. 化工学报 (*Huagong Xuebao*), **1998**, **49**(6): 735]
- Zhang, X. G. ; Han, B. X. ; Li, Y. W. ; Zhong, B. ; Peng, S. Y. *J. Supercrit. Fluids*, **2002**, **23**(2): 169
- Jia, Y. X. ; Guo, X. Y. ; Zhong, B. *J. Supercrit. Fluids*, **2004**, **32**(1-3): 177
- Wang, Y. R. ; Ma, P. S. *Chinese J. Chem. Eng.*, **1988**, **39** (5): 608 [王延儒, 马沛生. 化工学报 (*Huagong Xuebao*), **1988**, **39**(5): 608]
- Jorgensen, W. J. ; Madura, J. D. ; Swenson, C. J. *J. Am. Chem. Soc.*, **1984**, **106**: 6638
- Agrawal, P. *Surf. Sci.*, **2002**, **515**(1): 21
- Allen, M. P. ; Tildesley, D. J. *Computer simulation of liquids*. Oxford: Oxford Univ. Press, 1987: 151

Monte Carlo Simulation of Adsorption Process of CO and H₂ in Supercritical Fluids

JIA, Yu-Xiang^{1,2} GUO, Xiang-Yun¹

(¹ State Key Laboratory of Coal Conversion, Institute of Coal Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Taiyuan 030001;

² Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039)

Abstract The Monte Carlo method was employed to investigate the adsorption isotherm of carbon monoxide and hydrogen in *n*-hexane with different densities. The model took into account the effects of *n*-hexane density on the adsorption amount and adsorption rate of carbon monoxide and hydrogen on the catalyst surface. From the simulation results, the adsorption amount of the solutes is influenced by several factors, such as the system pressure and the competitive adsorption between the solvent and solutes. When the hexane density is lower than its critical density, the increase of the system pressure can evidently enhance the adsorption of CO and H₂. However the increase of the solute adsorption becomes slow due to the competitive adsorption of the solvent when the system is in its supercritical state.

Keywords: Supercritical fluids, Monte Carlo simulation, Adsorption, Methanol synthesis