

[Article]

www.whxb.pku.edu.cn

噻吩分子及其与异辛烷二元混合物在 MCM-22 分子筛中吸附的蒙特卡罗模拟

张 国^{1,2} 白福全¹ 周 欣¹ 刘 涛¹潘清江² 付宏刚² 张红星^{1,*}¹ 吉林大学理论化学研究所, 理论化学计算国家重点实验室, 长春 130023;² 黑龙江大学化学化工与材料学院, 哈尔滨 150080)

摘要: 应用巨正则蒙特卡罗模拟方法研究了噻吩分子以及噻吩与异辛烷混合物在 MCM-22 分子筛中的吸附和分布. 通过模拟获得了噻吩分子在 MCM-22 分子筛中不同温度 (298, 363 和 393 K) 下的吸附等温线和等量吸附热, 以及 298 K 时噻吩和异辛烷分子二元混合物在 MCM-22 分子筛中的吸附及分布情况. 结果表明, 吸附温度和吸附压力对噻吩分子在 MCM-22 分子筛吸附都有影响, 但等量吸附热受温度和吸附量影响较小. 对于二元混合物的吸附, 噻吩和异辛烷在分子筛中存在竞争吸附过程, 噻吩能够大量吸附在 MCM-22 分子的十元环和超笼中, 而异辛烷主要吸附在 MCM-22 分子筛的超笼系统, 从而可以将噻吩分子与异辛烷分子分离开来.

关键词: 巨正则蒙特卡罗模拟; MCM-22 分子筛; 噻吩; 异辛烷

中图分类号: O647; O641

Adsorption of Thiophene and the Mixture of Thiophene and Iso-octane on MCM-22 Zeolite by Monte Carlo Simulation

ZHANG Guo^{1,2} BAI Fu-Quan¹ ZHOU Xin¹ LIU Tao¹PAN Qing-Jiang² FU Hong-Gang² ZHANG Hong-Xing^{1,*}

¹State Key Laboratory of Theoretical and Computational Chemistry, Institute of Theoretical Chemistry, Jilin University, Changchun 130023, P. R. China; ²School of Chemistry and Material Science, Heilongjiang University, Harbin 150080, P. R. China)

Abstract: A grand canonical ensemble Monte Carlo simulation was performed to investigate the adsorption and distribution of thiophene, as well as the mixture of thiophene and iso-octane on MCM-22 zeolite. The adsorption isotherms and the isosteric heat of thiophene on MCM-22 zeolite were obtained at different temperatures (298, 363 and 393 K). The simulated results showed that the adsorptive capacity of pure thiophene on MCM-22 could be affected by temperature and pressure. The isosteric heats were similar at different temperatures. For the mixture of thiophene and iso-octane, competitive adsorption of thiophene and iso-octane occurred on MCM-22 zeolite at 298 K. Thiophene can distribute throughout two independent channels of MCM-22 but iso-octane mainly adsorbs within the supercage of MCM-22. Thus, thiophene and iso-octane can be separated effectively by MCM-22 zeolite.

Key Words: Grand canonical ensemble Monte Carlo; MCM-22 zeolite; Thiophene; Iso-octane

噻吩是一种含硫化合物, 是大气的严重污染物. 研究发现, 利用微孔分子筛的吸附和催化过程可以

Received: September 8, 2008; Revised: October 15, 2008; Published on Web: December 22, 2008.

*Corresponding author. Email: zhanghx@mail.jlu.edu.cn; Tel: +86431-88498966.

国家自然科学基金 (20573042, 20703015)、黑龙江省自然科学基金 (B200601)、黑龙江大学杰出青年基金 (JC2006L2) 和黑龙江大学青年科学基金 (QL200425) 资助项目

较好地 将噻吩从汽油中去除^[1,2]. 例如可以利用人工合成分子筛的选择性吸附将噻吩从汽油中分离出来^[3,4]. 吸附分离法不仅可以去除轻质汽油中的含硫化合物, 而且还不降低汽油中的烯烃含量, 因此是一种极有前途的脱硫方法. 近年来, 研究发现 Y 型分子筛^[5,6]和 ZSM-5 分子筛^[7]对噻吩分子有较好的选择吸附能力. Y 型分子筛中的八面沸石笼之间通过十二元环沿三个晶轴方向互相贯通, 形成一个晶胞. 十二元环是八面沸石的主要窗口, 其孔径约为 0.74 nm. ZSM-5 分子筛是由椭圆直通道和与之垂直相交的“Z”字形通道构成, “Z”字形通道开口近似为正十元环. 推测分子筛中的十二元环孔道和十元环孔道的微孔结构对有机分子的吸附选择性有较大的影响^[8]. MCM-22 是由 Rubin 和 Chu^[9]在 1990 年制备的高硅分子筛. 其拥有两种独立的孔道结构, 一种孔道是相通的二维正弦波网形孔道(0.41 nm×0.51 nm), 为十元环孔径; 另一个孔道为由十元环(0.40 nm×0.55 nm) 窗口互相连接而成的十二元环超笼结构(1.82 nm×0.71 nm×0.71 nm). MCM-22 作为催化剂和吸附剂被广泛应用到化学和石油工业中^[10-13]. MCM-22 拥有 ZSM-5 和 Y 形分子筛相似的十元环和十二元环超笼, 因此可以推测其对于噻吩分子也有较好的吸附性能.

研究有机物分子在分子筛中的吸附位置和吸附能力对于了解有机分子在分子筛中的催化反应以及选择性吸附过程非常重要. 这些信息通过实验的方法很难得到, 而借助于计算机手段则可以模拟出吸附过程和机理. Zeng 等人^[14]模拟了噻吩及噻吩和苯分子二元混合物在 MFI (zeolite socony mobil-five or abbreviated name: ZSM-5) 和 MOR (mordenite) 型拓扑结构分子筛中的吸附过程, 发现噻吩在两种分子筛中都有较强的吸附能力. Ju^[15]模拟了噻吩分子在全硅 Y 型分子筛和 Na-Y 型分子筛中的吸附过程, 指出 Na-Y 型分子筛的吸附能力明显高于全硅 Y 型分子筛. 到目前为止, MCM-22 分子筛的吸附和扩散研究主要集中在芳香类化合物上^[16,17]. 而噻吩在 MCM-22 中的吸附模拟研究未见报道. 汽油中的异辛烷的含量为衡量汽油质量的重要参数, 因此以噻吩和异辛烷混合物为模型来研究其吸附行为具有实际意义. 本文应用巨正则 Monte Carlo 模拟方法来研究噻吩及噻吩和异辛烷二元混合物在 MCM-22 分子筛中的吸附行为.

1 计算方法

1.1 模型搭建和力场参数

通常, MCM-22 分子筛硅铝摩尔比较高, 而且分子筛中的 Al 原子分布不确定, 因此计算机模拟应用 MCM-22 分子筛纯硅的相似物 ITQ-1 模型, 采用周期性边界条件, 基本单元为 2×2×2 个晶胞, 总共包括 1728 个骨架原子. 空间群为 *P6/mmm*, 晶胞参数为 $a=1.41145$ nm, $c=2.48822$ nm. 噻吩和异辛烷模型是分别由 C、S、H 及 C、H 原子组成点的集团. 应用 DFT^[18-20](B3LYP^[21-23]/6-311++G(*d,p*))方法进行结构优化. 在巨正则蒙特卡罗模拟中, 选择 COMPASS 力场^[24-27], 其范德华相互作用采用 Lennard-Jones(L-J; 9-6)势函数, 不同原子类型的范德华参数列于表 1 中. 其中 O-Z 为分子筛上的氧原子, Si-Z 为分子筛上的硅原子, C4、C44、C43 为异辛烷上的碳原子, S2 为噻吩上的硫原子, C3 为噻吩上的碳原子, H 为两个有机物上的氢原子. 噻吩在分子筛中的模拟温度为 298、363 和 393 K, 压力从 0.01 上升到 10 kPa; 而二元混合物的模拟温度为 298 K, 压力从 0.001 到 100 kPa, 共进行 6×10⁶ 个构型尝试. 其它自定义参数应用模块中的默认值, 从而求出所需的物理量. 在模拟过程中, 采用 Cerius2 分子模拟软件包^[28]中的 sorption 模块进行模拟计算, 计算模拟过程在 Origin 工作站上完成.

2 结果与讨论

2.1 噻吩和异辛烷分子在分子筛中的吸附

图 1 是应用巨正则蒙特卡罗方法模拟在 298、363 和 393 K 条件下噻吩分子在 MCM-22 分子筛中的吸附等温线. 从图 1 可以看出, 当压力低于 1 kPa 时, 噻吩分子吸附量由 0 kPa 时的零吸附快速增加.

表 1 不同原子的范德华参数

Table 1 The van der Waals parameters of different types of atoms

Atom type	$D_0/(kJ \cdot mol^{-1})$	R_0/nm
Si-Z	0.4389	0.4290
O-Z	0.3344	0.3300
C4	0.2592	0.3854
C44	0.0836	0.3854
C43	0.1672	0.3854
S2	1.672	0.9500
C3	0.3344	0.3920
H	0.09614	0.2878

D_0 and R_0 are the Lennard-Jones parameters.

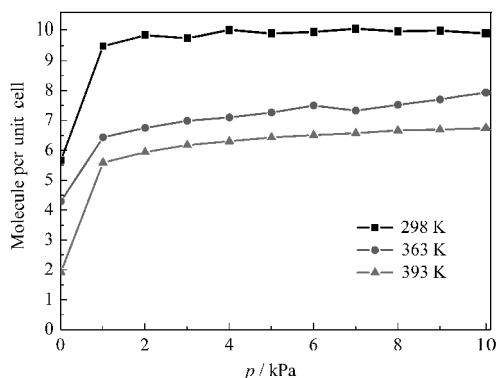


图1 温度为298、363和393 K时噻吩在MCM-22分子筛中的吸附等温线

Fig.1 Adsorption isotherms of thiophene in MCM-22 at 298, 363, and 393 K

而当压力高于1 kPa时,随着压力增加吸附量变化较为缓慢.这主要是由于噻吩分子和MCM-22分子筛之间有较强的相互作用,因此在较低压力时就可以获得较高的吸附量.同时,对于相同压力不同温度的情况下,噻吩分子的吸附量随着温度的增加而有所下降.这主要是由于吸附过程是一个放热过程,升高温度不利于吸附.因为表面吸附是一熵减过程,温度升高会使吸附过程的Gibbs自由能的改变(降低)量减小而不利于吸附.从动力学角度看,温度升高会使吸附质动能增大,这就导致更多的吸附质可克服分子筛的吸附能而离开分子筛表面,从而不利于吸附.噻吩分子在H-ZSM、Y型分子筛中吸附有相应的实验数据进行比较^[14,15].但对于噻吩分子在全硅MCM-22分子筛中的实验研究较少,因此相关数据较为缺乏.噻吩分子在MCM-22分子筛中的吸附等温线的类型与噻吩在MOR和MFI中的吸附相似^[14],都有明显分子筛微孔吸附等温线的特性.

2.2 噻吩分子在MCM-22分子筛中的吸附热

吸附热是描述吸附过程的一个重要参数.吸附热描述了吸附质与吸附剂之间相互作用的强弱,从而为设计移除含硫化合物提供非常重要的信息.吸附热一般用等量吸附热 Q_{st} 表示.可以通过下列公式求出^[14]:

$$Q_{st} = RT - \frac{\langle UN \rangle - \langle U \rangle \langle N \rangle}{\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2} \quad (1)$$

其中: R 为常数, T 为吸附温度, $\langle \rangle$ 为模拟平均值, N 为吸附分子数, U 为能量.图2为在298、363和393 K时噻吩分子在MCM-22分子筛中的等量吸附热.从中可以看出在不同温度下,等量吸附热的差别不大,其值在 -65.00 和 $-71.00 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 之间.噻吩在

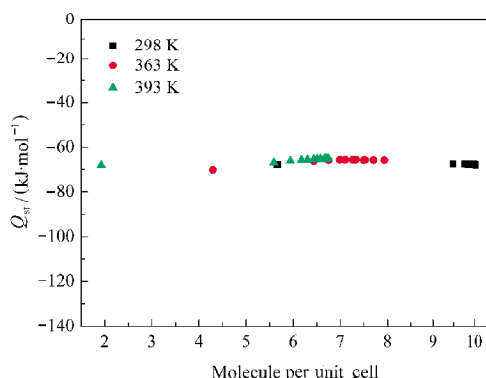


图2 不同温度下噻吩分子在MCM-22分子筛中的等量吸附热

Fig.2 The isothermic heat of adsorption of thiophene in MCM-22 zeolite at different temperatures

MCM-22分子筛中的吸附热的实验值较为缺乏,因此无法进行比较.人们对噻吩在Na-ZSM-5和Na-Y型分子筛中的等量吸附热有所报道^[2],其实验值分别为 $-76.63 - -79.10 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $-79.84 - -81.93 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.而Ju^[15]和Zeng^[14]模拟出来的吸附热大约在 $-60 - -70 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,小于实验结果,这主要是模拟近似条件所导致的.由于MCM-22是由类似ZSM-5和Y分子筛的孔道所构成,而且孔道直径相差不大,我们模拟的结果与Ju和Zeng的模拟结果相近,因此可以推测其实验等量吸附热也可能在 $-80.00 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 左右.这也说明噻吩在MCM-22中明显有较强的吸附能力.

2.3 噻吩和异辛烷二元混合物在MCM-22分子筛中的吸附及分布

图3为298 K时噻吩与异辛烷二元混合物在MCM-22分子筛中不同压力下所对应的吸附量.从

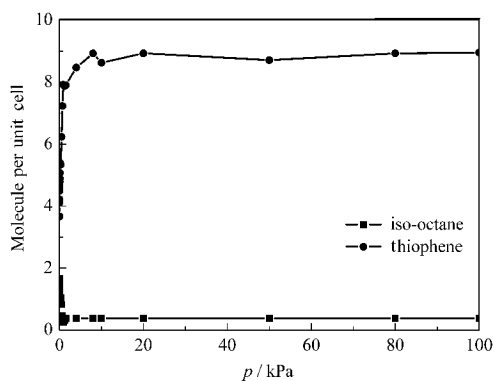


图3 噻吩分子和异辛烷分子在不同压力下在MCM-22分子筛中的吸附

Fig.3 The simulation amount of thiophene and iso-octane in MCM-22 at different pressures
 $p(\text{thiophene})/p(\text{iso-octane})=1$

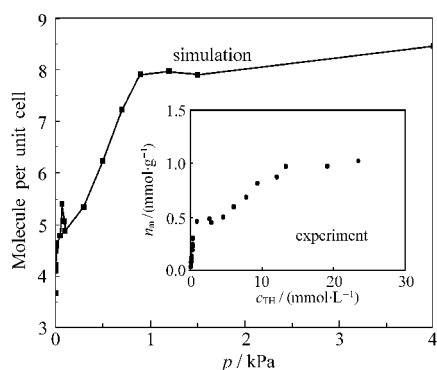


图 4 298 K 时模拟和实验获得的噻吩与异辛烷混合物中噻吩分子在 MCM-22 分子筛中的吸附量

Fig.4 The simulated and experimental adsorption amounts for thiophene in the mixture of thiophene and iso-octane in MCM-22 at 298 K

图中可以看出, 噻吩分子随着压力的提高吸附量也随之增大, 当压力大于4 kPa后, 提高压力对吸附量变化的影响较少, 这说明基本达到吸附平衡. 而异辛烷随着压力的提高吸附量随之减少, 压力达到4 kPa左右以后, 吸附量也变化较少. 在相同压力下, 噻吩吸附量明显高于异辛烷的吸附量. 这主要是由于噻吩分子动力学直径较小, 可以较容易进入十元环和十二元环孔道中; 而异辛烷动力学直径较大, 较难进入到十元环孔道中, 因此只能在空间较大的超笼中吸附. 另外噻吩分子比异辛烷分子极性较强, 因而噻吩分子与分子筛上原子的相互作用较大, 容易在分子筛上吸附. Delitala^[29]报导了噻吩和异辛烷混合溶液在MCM-22中的吸附, 并得到了不同浓度溶液的吸附量. 将两个曲线进行比较(图4), 发现吸附趋势基本相同. 为了研究不同浓度下噻吩和异辛烷在

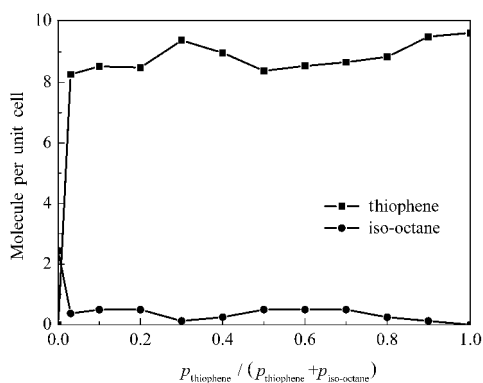


图 5 298 K 和 10 kPa 时, 不同组成的噻吩和异辛烷二元混合物在 MCM-22 分子筛中的吸附量

Fig.5 Adsorption amounts for thiophene and iso-octane in MCM-22 at different compositions at 298 K and 10 kPa

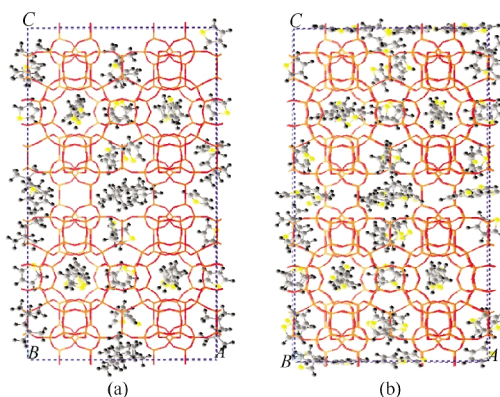


图 6 298 K 和不同压力时噻吩分子和异辛烷分子在 MCM-22 分子筛孔道中的分布图

Fig.6 The distributions of thiophene and iso-octane in MCM-22 zeolite at 298 K and different pressures

(a) 0.1 kPa, (b) 20 kPa

MCM-22分子筛中的分离情况, 考察了总压力保持不变, 改变混合物的分压的吸附情况(图5). 从图中可以看出, 无论噻吩浓度较高还是较低时, 通过MCM-22分子筛都可以将两者较好地分离开.

由图 3 我们发现, 异辛烷的吸附能力明显小于噻吩在 MCM-22 中的吸附能力. 为了明确噻吩和异辛烷分子在 MCM-22 分子筛中的吸附分布情况, 研究了 0.1 和 20 kPa 下噻吩和异辛烷二元混合物在 MCM-22 分子筛中的分布图(图 6). 由图 6(a)和(b)比较可以看出, 噻吩与异辛烷分子的吸附差异主要是分布位置的不同. 当压力为 0.1 kPa 时, 噻吩在十元环孔道中大量分布, 而在超笼系统中分布较少; 异辛烷主要分布于分子筛内部的超笼系统和分子筛外表面的半超笼中. 当压力为 20 kPa 时, 噻吩分子不仅大量分布于十元环孔道系统, 同时在超笼系统中也广泛分布, 而吸附在超笼中的异辛烷的吸附量与 0.1 kPa 时相比有所降低. 这说明噻吩和异辛烷在 MCM-22 分子筛中存在竞争吸附. 当压力较小时噻吩在 MCM-22 分子筛中的吸附较少, 噻吩分子优先吸附在十元环孔道中, 因此在超笼中有较大的空间来容纳异辛烷分子; 当压力增加时, 噻吩分子吸附量也随之增加, 而噻吩的吸附能力高于异辛烷, 因此噻吩优先吸附, 并占据了原来异辛烷吸附的位置, 这样异辛烷的吸附位置减少, 导致异辛烷吸附量下降.

3 结论

MCM-22 分子筛对噻吩分子的吸附能力较强, 不同温度时吸附量在压力大于 1 kPa 时达到最佳. 同时其吸附量受到温度和压力的影响; 而等量吸附

热随压力和吸附量变化较小. 在噻吩与异辛烷混合物的吸附过程中, 噻吩分子在 MCM-22 分子筛的独立十元环孔道和十二元环超笼中都可以吸附, 而异辛烷分子主要吸附在超笼孔道中. 两者在 MCM-22 分子筛中存在着竞争吸附, 噻吩分子的吸附能力明显高于异辛烷. 因此可以通过 MCM-22 分子筛将噻吩分子和异辛烷分子较好地分离开来.

References

- 1 Ma, L. P.; Yang, R. T. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2007**, **46**: 4874
- 2 Takahashi, A.; Yang, F. H.; Yang, R. T. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2002**, **41**: 2487
- 3 Yang, R. T.; Hernandez-Maldonado, A. J.; Yang, F. H. *Science*, **2003**, **301**: 79
- 4 Velu, S.; Ma, X.; Song, C. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2003**, **42**: 5293
- 5 Geobaldo, F.; Palomino, G. T.; Bordiga, S.; Zecchina, A.; Area, C. *O. Phys. Chem. Chem. Phys.*, **1999**, **1**: 561
- 6 Zhang, Z. Y.; Shi, T. B.; Jia, C. Z.; Ji, W. J.; Chen, Y.; He, M. Y. *Appl. Catal., B: Environmental*, **2008**, **82**: 1
- 7 Chica, A.; Strohmaier, K.; Iglesia, E. *Langmuir*, **2004**, **20**: 10982
- 8 Thomas, J. M. *Sci. Am.*, **1992**, **266**: 112
- 9 Rubin, M. K.; Chu, P. Composition of synthetic porous crystalline material, its synthesis and use. U. S. Patent, 4954325. 1990
- 10 Wang, S. B.; Li, H. T.; Xu, L. Y. *J. Colloid Interface Sci.*, **2006**, **295**: 71
- 11 Zhu, X. X.; Liu, S. L.; Song, Y. Q.; Xie, S. J.; Xu, L. Y. *Appl. Catal., A: General*, **2005**, **290**: 191
- 12 Inagaki, S.; Kamino, K.; Kikuchi, E.; Matsukata, M. *Appl. Catal., A: General*, **2007**, **318**: 222
- 13 Frache, A.; Cadoni, M.; Bisio, C.; Marchese, L. *Langmuir*, **2002**, **18**: 6875
- 14 Zeng, Y. P.; Ju, S. G.; Xing, W. H.; Chen, C. L. *Sep. Purif. Technol.*, **2007**, **55**: 82
- 15 Ju, S. G.; Zeng, Y. P.; Xing, W. H.; Chen, C. L. *Langmuir*, **2006**, **22**: 8353
- 16 Hou, T. J.; Zhu, L. L.; Xu, X. J.; Ji, M. J.; Ye, X. Q. *Acta Phys. - Chim. Sin.*, **2000**, **16**: 701 [侯廷军, 朱丽荔, 徐筱杰, 计明娟, 叶学其. 物理化学学报, **2000**, **16**: 701]
- 17 Hou, T. J.; Zhu, L. L.; Xu, X. J. *Acta Chim. Sin.*, **2000**, **58**: 1216 [侯廷军, 朱丽荔, 徐筱杰. 化学学报, **2000**, **58**: 1216]
- 18 Stratmann, R. E.; Scuseria, G. E. *J. Chem. Phys.*, **1998**, **109**: 8218
- 19 Matsuzawa, N. N.; Ishitani, A. *J. Phys. Chem. A*, **2001**, **105**: 4953
- 20 Casida, M. E.; Jamorski, C.; Casida, K. C.; Salahub, D. R. *J. Chem. Phys.*, **1998**, **108**: 4439
- 21 Becke, A. D. *J. Chem. Phys.*, **1993**, **98**: 5648
- 22 Becke, A. D. *Phys. Rev. A*, **1988**, **38**: 3098
- 23 Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. *Phys. Rev. B*, **1988**, **37**: 785
- 24 Sun, H.; Rigby, D. *Spectrochim. Acta A*, **1997**, **53**: 1301
- 25 Sun, H.; Eichinger, B. E. *Polym. Int.*, **1997**, **44**: 311
- 26 Sun, H.; Ren, P.; Fried, J. R. *Comput. Theo. Polym. Sci.*, **1998**, **8** (1/2): 229
- 27 Sun, H. *J. Phys. Chem.*, **1998**, **102**: 7338
- 28 Cerius2 V. 4.2. San Diego, CA: Accelrys, Inc., 1999
- 29 Delitala, C.; Cadoni, E.; Delpiano, D.; Meloni, D.; Melis, S.; Ferino, I. *Micropor. Mesopor. Mater.*, **2008**, **110**: 197