

# 甲烷在不同分子筛中吸附的理论对比研究\*

刘秀英<sup>1)†</sup> 李晓凤<sup>2)</sup> 张丽英<sup>1)</sup> 樊志琴<sup>1)</sup> 马兴科<sup>1)</sup>

1) (河南工业大学理学院, 郑州 450000)

2) (洛阳师范学院物理与电子信息学院, 洛阳 471022)

(2011年11月5日收到; 2011年12月4日收到修改稿)

使用巨正则蒙特卡罗方法研究了  $\text{CH}_4$  分子在 MOR 和 MFI 分子筛中的物理吸附行为, 主要对比研究了这两种分子筛对  $\text{CH}_4$  分子在不同温度和压强下的物理吸附量、等量吸附热、分子筛和  $\text{CH}_4$  以及  $\text{CH}_4$  和  $\text{CH}_4$  分子之间的相互作用能等物理量. 研究表明: 在所有的温度和压力下, MOR 分子筛对  $\text{CH}_4$  分子的吸附性能均优于相应的 MFI 分子筛, 这表明它是一种比 MFI 吸附性能更优异的吸附剂材料. 从  $\text{CH}_4$  在这两种分子筛中的等量吸附热随吸附量的变化关系, 分子筛和  $\text{CH}_4$  以及  $\text{CH}_4$  和  $\text{CH}_4$  之间的相互作用能分布曲线等角度出发分析了二者有不同吸附行为的原因.

**关键词:** 巨正则蒙特卡罗方法, 分子筛, 吸附

**PACS:** 68.43.Mn, 82.75.Vx

## 1 引言

随着世界经济的持续高速发展, 对能源的巨大需求导致的能源危机逐渐显现. 近年来, 天然气作为清洁车用能源备受人们重视, 但是安全、经济、高效的存储问题一直是阻碍其规模应用的瓶颈. 天然气的主要成分是甲烷 (体积分数约占 85%—95%), 目前储存甲烷的方式主要有三种: 液化天然气 (LNG)、压缩天然气 (CNG) 和吸附天然气 (ANG)<sup>[1]</sup>. 对于车载应用, LNG 方式的实用性有限; 而 CNG 技术则需要 20 MPa 以上的高压和昂贵的多级压缩设备才能实现; ANG 技术则克服了 CNG 技术的不足, 通过在 CNG 气瓶中加特殊吸附剂, 可以使天然气在较低压力下的储存密度达到 CNG 高压下的储存密度, 是一种具有广阔应用前景的存储方式<sup>[2,3]</sup>. 为了使 ANG 存储技术能够应用于车载系统, 美国能源部 (DOE) 提出了 ANG

的商业目标: 在室温 298 K 和 3.5 MPa 下,  $\text{CH}_4$  的储存容量达到  $180 \text{ cm}^3/\text{cm}^3$ , 因此对甲烷存储材料及吸附机理进行了大量的理论和实验工作<sup>[4-9]</sup>. 研究表明, 碳纳米管<sup>[4]</sup>、石墨<sup>[5]</sup>等多孔纳米材料能够有效提高甲烷的储存量, 但都还没有达到 DOE 的目标, 所以进一步研究新的甲烷存储材料并探索其吸附机理仍然是非常有必要的.

沸石分子筛是一种重要的多孔晶体材料, 由于其特殊的孔道结构被广泛应用于吸附、分离、催化等领域<sup>[10]</sup>. 分子筛材料具有吸附能力强、孔结构高度有序、孔径形状与大小可调等特点, 与传统多孔材料如碳纳米管、活性炭相比, 最显著的优势在于其固态酸的类型、强度与分布均可调控, 从而可以达到增加对特定吸附质吸附亲和力的目的<sup>[10-12]</sup>. 本文使用巨正则蒙特卡罗方法 (GCMC) 详细研究了  $\text{CH}_4$  在全硅型分子筛 MFI 和 MOR 中的吸附行为, 获得了它们在不同温度下的吸附等温线、等量吸附热、甲烷与分子筛间的相互作用能

\* 国家自然科学基金 (批准号: 11147101)、河南省教育厅自然科学基金 (批准号: 2011B140005) 和河南工业大学引进人才基金 (批准号: 2009BS025) 资助的课题.

† E-mail: liuxiuyingzx@126.com

等物理量,分析了分子筛的吸附机理和影响其储存甲烷量的内在因素,以期能够为设计新的甲烷存储材料提供理论依据.

## 2 模型和方法

### 2.1 模型

MFI 和 MOR 型沸石分子筛的骨架结构及孔道数据可以从国际沸石学会网页 (<http://www.iza-structure.org>) 获得. 它们都属于正交晶系结构,空

间群分别为  $Pnma$  和  $Cmcm$ , 晶格参数分别为  $a = 20.07 \text{ \AA}$ ,  $b = 19.92 \text{ \AA}$ ,  $c = 13.42 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ,  $a = 18.094 \text{ \AA}$ ,  $b = 20.516 \text{ \AA}$ ,  $c = 7.524 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ , 其结构如图 1 所示. MFI 型分子筛含有两种相互连接的微孔通道,一种是沿  $Y$  轴方向彼此平行的直孔道,另一种是沿  $X$  轴方向的曲折型孔道,直孔道约为  $0.53 \times 0.56 \text{ nm}$ ,曲折型通道约为  $0.51 \times 0.55 \text{ nm}$ . MOR 型分子筛包含有十二元环和八元环的直孔道,八元环位于十二元环之间,十二元环的窗口呈椭圆形,直径为  $0.65 \times 0.70 \text{ nm}$ ,八元环窗口的椭圆直径为  $0.26 \times 0.57 \text{ nm}$ .

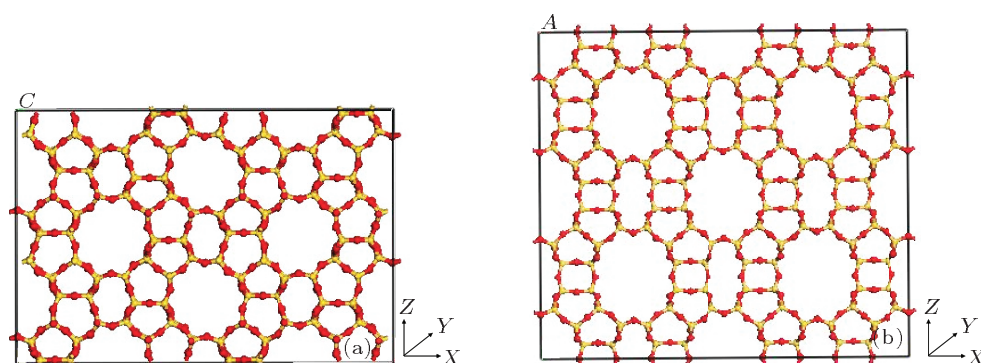


图 1 MFI (a) 和 MOR (b) 分子筛骨架结构示意图

### 2.2 巨正则蒙特卡罗方法

蒙特卡罗方法 (MC) 已被广泛用于分子筛的吸附研究中<sup>[13]</sup>,其中 GCMC 更是广泛用来研究吸附质在多孔材料中的吸附问题,它可以模拟微孔中吸附质分子在化学势和温度保持恒定时的吸附平衡.通过 GCMC 模拟,可以获得等温等压条件下分子筛内吸附质的一些重要性质,如吸附量、吸附质和吸附剂分子间的相互作用能等物理量.在 GCMC 模拟中,有三个独立变量:温度、体积和化学势,达到平衡时,分子筛骨架内的吸附质分子的温度和化学势等于骨架外吸附质分子的温度和化学势,而骨架内的吸附质分子数目不断变化.

在模拟过程中,分子筛骨架和  $\text{CH}_4$  分子的构象不发生变化,因此整个系统的能量只需考虑分子筛和  $\text{CH}_4$  分子以及  $\text{CH}_4$  和  $\text{CH}_4$  分子之间的相互作用能.相互作用能包括范德华相互作用和静电相互作用,其中 Lennard-Jones (LJ) 势被广泛用于描述多

孔材料吸附系统中的范德华相互作用,并被证明是最佳选择<sup>[14,15]</sup>.假定一对粒子  $i$  和  $j$  相距为  $r_{ij}$ ,则其总能量为

$$\phi_{ij} = 4\varepsilon_{ij}[(\sigma_{ij}/r_{ij})^{12} - (\sigma_{ij}/r_{ij})^6] + \frac{q_i q_j}{r_{ij}}, \quad (1)$$

其中,前两项为范德华相互作用项,参数  $\varepsilon_{ij}$  和  $\sigma_{ij}$  分别表示 LJ 势阱的深度和粒子的线度;第三项为静电相互作用项.

GCMC 模拟中,初始构型为不包含吸附质分子的分子筛骨架,此后的每一个构型根据能量变化运用 Metropolis 运算规则接受或拒绝分子产生、消失、平动和转动,以形成新的构型.分子模拟采用 COMPASS 力场,该力场是一种从头计算力场,它可以预测大部分气相和固相物质的性质,适合于研究吸附质分子在分子筛中的吸附行为<sup>[15]</sup>.模拟采用三维周期性边界条件,在计算分子筛和  $\text{CH}_4$  分子之间的范德华相互作用时,由于分子间的相互作用随分子间距离的增大而迅速衰减,本文采

用 1.85 nm 为 LJ 相互作用的切断半径; 而静电相互作用则采用 Ewald 加和法. 为了确保吸附达到平衡, 模拟总步数为  $2 \times 10^7$  步, 其中前  $1 \times 10^7$  步用于系统达到平衡, 后  $1 \times 10^7$  步用于热力学统计研究.

### 2.3 等量吸附热

吸附热是吸附质分子吸附到吸附剂上所释放的能量, 它是衡量吸附材料吸附能力大小的重要指标之一, 可以较好地了解表面过程、表面结构、表面均匀性和评价吸附质与吸附剂之间的作用力大小 [16]. 等量吸附热可用 Clausius-Clapeyron 方程计算:

$$Q_{st} = \frac{RT_1 T_2 \ln(P_2/P_1)}{T_2 - T_1}, \quad (2)$$

其中,  $Q_{st}$  为等量吸附热,  $R$  为普适气体常数,  $T$  为吸附温度,  $P$  为吸附压力. 由该方程可知, 通过两个不同温度下的吸附等温线在同一吸附量对应的压力就可以求出该吸附量下的等量吸附热. 如果等量吸附热受表面吸附量的影响比较大, 则表明材料表面各活性吸附位的吸附能是不均匀的, 反之则比较均匀.

## 3 结果与讨论

### 3.1 力场参数的验证

为了验证我们所使用的 COMPASS 力场参数的可行性, 使用 GCMC 方法研究了  $\text{CH}_4$  分子在 MOR 分子筛中的物理吸附行为, 获得了其在 298 K, 0—3 MPa 时的物理吸附等温线, 并与 Macedonia 等 [17] 的结果进行了比较, 如图 2 所

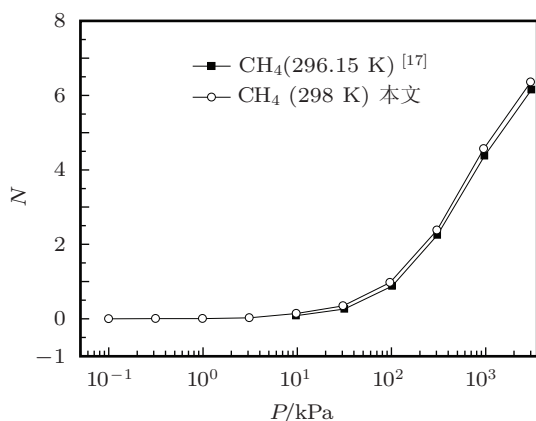


图 2 MOR 分子筛对  $\text{CH}_4$  吸附量的模拟值与文献 [17] 的比较

示. 从图中可以看出, 本文的模拟值与文献 [17] 中的结果符合得很好, 因此我们所采用的模型和力场参数是可靠的.

### 3.2 MOR 和 MFI 分子筛对 $\text{CH}_4$ 分子的吸附热效应

吸附热是衡量吸附剂对被吸附分子吸附能力大小的物理量, 对于一个物理吸附过程, 吸附热的大小直接正比于吸附质分子与吸附剂表面的结合能 [18]. 为了比较 MOR 和 MFI 这两种分子筛对  $\text{CH}_4$  分子的吸附能力大小, 本文模拟计算了  $\text{CH}_4$  分子在这两种分子筛中不同吸附量下的等量吸附热, 如图 3 所示. 从图中可以看出,  $\text{CH}_4$  在 MOR 和 MFI 分子筛中的等量吸附热呈现不一样的变化规律, MOR 分子筛中的等量吸附热随吸附量的增加而有所降低, 而 MFI 分子筛则随吸附量的增加而增大. 一般来说, 吸附剂上的强活性位先被  $\text{CH}_4$  分子占据, 随着吸附的不断进行, 吸附质开始占据较弱的活性位, 吸附热会随吸附量的增加而有所降低, MOR 分子筛符合该规律, 而  $\text{CH}_4$  在 MFI 分子筛中的吸附不满足该规律, 吸附热随着吸附量的增加而增加, 这主要与分子筛比表面积、孔隙率及其阳离子的种类、位置等因素有关, 可见其吸附过程较 MOR 分子筛更复杂. 从图 3 中还可以看出,  $\text{CH}_4$  在 MOR 分子筛的等量吸附热的变化范围为 19.06—19.46 kJ/mol, 而  $\text{CH}_4$  在 MFI 中的等量吸附热的变化范围为 16.83—18.91 kJ/mol, 因此 MOR 的等量吸附热随吸附量的增加变化范围不大, 而 MFI 的等量吸附热则随着吸附量的增加变化范围较大. 由于等量吸附热描述的是吸附剂已吸附了定量气体后再吸附少量气体所放出的热量, 那么此时放出的热量可以反映吸附剂与吸附质分子间结合力的大小, 因而等量吸附热与表面吸附量的关系可以反映吸附剂表面的均匀性程度. 由此可见, 相比 MFI 分子筛来说, MOR 分子筛对  $\text{CH}_4$  分子的吸附能力更强, 其空隙结构比较规整, 表面吸附的能自由分布比较均匀. 另外, 在我们所研究的吸附量范围内, 吸附热数据均小于 20 kJ/mol, 鉴于化学吸附热通常在 40—400 kJ/mol 范围内, 所以  $\text{CH}_4$  分子在 MOR 和 MFI 分子筛中的吸附均属于物理吸附过程.

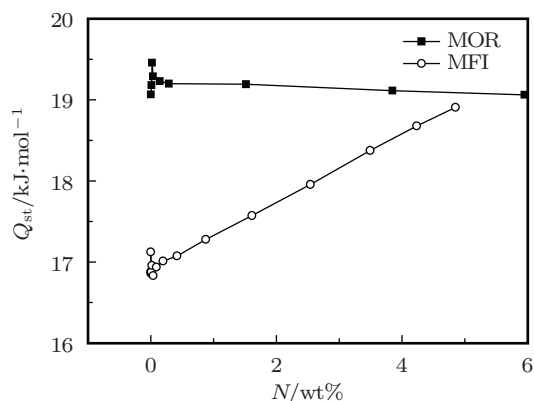


图3  $\text{CH}_4$  分子在 MOR 和 MFI 分子筛上的等量吸附热  $Q_{st}$  随吸附量  $N$  的变化关系

### 3.3 $\text{CH}_4$ 分子在 MFI 和 MOR 分子筛中的吸附

当温度固定时, 通过改变系统的压强, 我们可以获得分子筛吸附  $\text{CH}_4$  分子的物理吸附量  $N$  随着压强的变化关系, 即吸附等温线. 本文使用 GCMC 方法获得了 MOR 和 MFI 分子筛在 0—10 MPa 和 77—398 K 范围内吸附  $\text{CH}_4$  分子的质量和体积吸附等温线, 如图 4 和图 5 所示. 得到了这两种分子筛在不同温度和不同压力下的物理吸附量, 从而可以定量地分析它们对  $\text{CH}_4$  分子的吸附能力. 从图中我们可以看出, 在一定压力范围内,  $\text{CH}_4$  分子的吸附量随着压力的增加而增大, 在相对压力较低时, 这种变化趋势比较明显, 随着压力逐渐增大, 变化逐渐趋于缓和, 达到一定压力后出现吸附平台, 因此这两种分子筛的吸附等温线均为 I 型, 这说明我们所模拟的吸附剂对  $\text{CH}_4$  分子的吸附是多孔性固体的微孔吸附<sup>[19]</sup>. 从图中还可以获得 MOR 和 MFI 两种分子筛对  $\text{CH}_4$  分子的不同吸附行为. 当温度相同时, MOR 在所有压力范围内对  $\text{CH}_4$  分子的吸附量均大于 MFI 对  $\text{CH}_4$  分子的吸附量; 但是, 不同温度和压力时, 二者的吸附情况则有交叉. 具体表现为: 1) 当压力小于 3 MPa 时, MOR 在 398 K 下的吸附量小于 MFI 在室温 298 K 下的吸附量, 大于 3 MPa 时, MOR 在 398 K 下的吸附量则大于 MFI 在室温 298 K 下的吸附量; 2) 当压力大于 1.27 MPa 和 5.02 MPa 时, MOR 在室温 298 K 下的吸附量分别大于 MFI 在低温 177 K 和 77 K 下的吸附量; 3) 随着温度的降低, MOR 和 MFI 分子筛吸附量的差值越来越大. 表 1 列出了 MOR 和 MFI

分子筛在温度分别为 398, 298, 177 和 77 K, 压强为 3.5 MPa 时的吸附量及其二者吸附量的差值. 从表中可以看出, 温度为 398 K 时, 二者吸附量的差值  $\Delta N$  为  $56.2 \text{ cm}^3/\text{cm}^3$ , 随着温度的降低,  $\Delta N$  则分别增大至  $113.2 \text{ cm}^3/\text{cm}^3$  (298 K),  $237.9 \text{ cm}^3/\text{cm}^3$  (177 K) 和  $320.7 \text{ cm}^3/\text{cm}^3$  (77 K). 从表 1 中还可以看出, 在室温 298 K 和 3.5 MPa 时, MOR 分子筛的吸附量为  $210.3 \text{ cm}^3/\text{cm}^3$ , 达到了 DOE 提出的商业目标, 而 MFI 的吸附量则为  $97.1 \text{ cm}^3/\text{cm}^3$ , 即使达到 10 MPa 时, 其吸附量也仅为  $120 \text{ cm}^3/\text{cm}^3$ , 仍未达到 DOE 的商业目标. 由此可以看出, MOR 分子筛是中低压吸附储存天然气系统的一种比较理想的吸附剂材料.

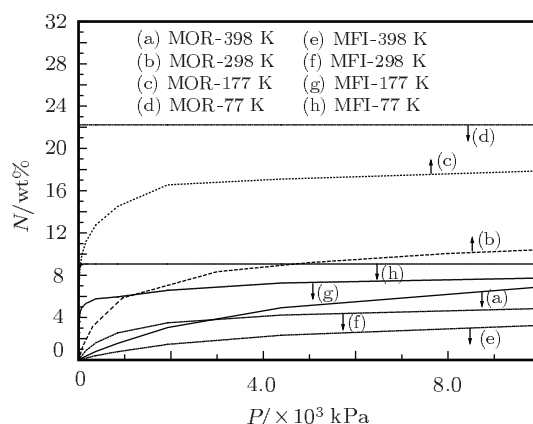


图4 MOR 和 MFI 分子筛在不同温度下吸附  $\text{CH}_4$  分子的质量吸附等温线

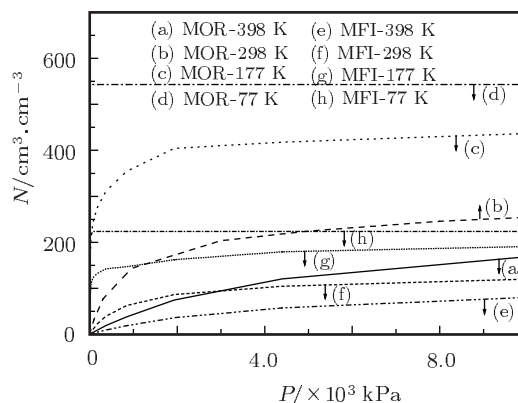


图5 MOR 和 MFI 分子筛在不同温度下吸附  $\text{CH}_4$  分子的体积吸附等温线

为了分析这两种分子筛对  $\text{CH}_4$  分子有不同吸附行为的原因, 我们计算了在温度分别为 398, 298, 177 和 77 K, 压强为 10 MPa 时 MOR 和 MFI 分子筛和  $\text{CH}_4$  分子之间的总相互作用能. 图 6 为二者在室温 298 K 和 10 MPa 时的总相互作用能分布

曲线. 从图中可以看出, MFI 分子筛中的能量呈明显的单峰形式, 能量大小为  $-17.78 \text{ kJ/mol}$ ; 而 MOR 分子筛的能量分布有两个单峰形式, 能量大小分别为  $-21.97 \text{ kJ/mol}$  和  $-15.27 \text{ kJ/mol}$ , 而且 MOR 分子筛和  $\text{CH}_4$  分子间的较大的相互作用能要大于 MFI 和  $\text{CH}_4$  分子间的相互作用能, 这两种分子筛在其他温度下的能量分布与此类似, 所以 MOR 分子筛对  $\text{CH}_4$  分子的吸附能力更强, 该结论与从  $\text{CH}_4$  分子在这两种分子筛中的等量吸附热随吸附量的变化关系中得出的结论是一致的. 表 2 列出了在温度分别为 398, 298, 177 和 77 K, 压强为 10 MPa 时 MOR 和 MFI 分子筛与  $\text{CH}_4$  分子之间的总相互作用能及其二者的差值, 可以发现, 随着温度的降低, MOR 和 MFI 分子筛和  $\text{CH}_4$  分子的总相互作用能均逐渐增大, 其值分别从 398 K 时的  $-14.02 \text{ kJ}$ ,  $-21.55 \text{ kJ}$  (MOR) 和  $-17.36 \text{ kJ}$  (MFI) 增大为 77 K 时的  $-25.73 \text{ kJ}$ ,  $-28.66 \text{ kJ}$  (MOR) 和  $-20.71 \text{ kJ}$  (MFI), 这正是吸附量随温度的降低而逐渐增大的原因. 从表 2 我们还可以看出, 随着温度的降低, 这两种分子筛和  $\text{CH}_4$  分子间的总相互作用能的差值也越来越大, 从 398 K 时的  $3.34 \text{ kJ}$  和  $-4.19 \text{ kJ}$  增大为 77 K 时的  $-5.02 \text{ kJ}$  和  $-7.95 \text{ kJ}$ , 且 MOR 分子筛和  $\text{CH}_4$  分子间 (前者) 的较大的相互作用能均大于 MFI 和  $\text{CH}_4$  分子 (后者) 的相互作用能; 当温度为 298 K 和 398 K 时, 前者较小的相互作用能 ( $-15.27 \text{ kJ}$  和  $-14.02 \text{ kJ}$ ) 小于后者 ( $-17.78 \text{ kJ}$  和  $-17.36 \text{ kJ}$ ), 而当温度降低到 177 K 和 77 K 时, 前者的相互作用能 ( $-19.46 \text{ kJ}$  和  $-25.73 \text{ kJ}$ ) 则大于后者 ( $-19.87 \text{ kJ}$  和  $-20.71 \text{ kJ}$ ), 因此随着温度的降低, MOR 分子筛对  $\text{CH}_4$  分子的吸附作用更强, 故吸附量更大, 这便

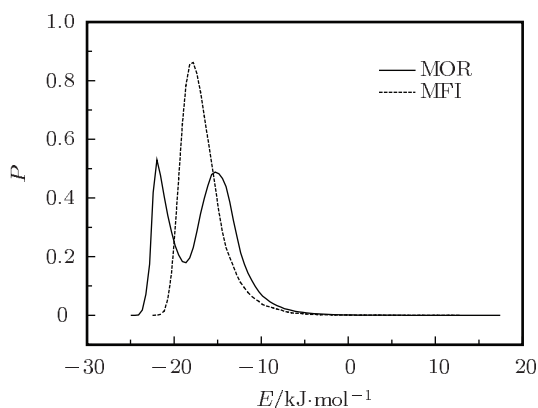


图 6 MOR 和 MFI 分子筛和  $\text{CH}_4$  分子间的总相互作用能分布曲线

表 1 MOR 和 MFI 分子筛在不同温度下, 压强为 3.5 MPa 时的物理吸附量  $N$  及其吸附量的差值  $\Delta N$

$T/\text{K}$	$N_{\text{MOR}}/\text{cm}^3\cdot\text{cm}^{-3}$	$N_{\text{MFI}}/\text{cm}^3\cdot\text{cm}^{-3}$	$\Delta N/\text{cm}^3\cdot\text{cm}^{-3}$
398	107.0	50.8	56.2
298	210.3	97.1	113.2
177	413.9	176.0	237.9
77	543.9	223.2	320.7

表 2 不同温度下, 压强为 10 MPa 时 MOR 和 MFI 分子筛和  $\text{CH}_4$  分子之间的总相互作用能

$T/\text{K}$	$E_{\text{MOR}}/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$E_{\text{MFI}}/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta E/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
398	-14.02, -21.55	-17.36	3.34, -4.19
298	-15.27, -21.97	-17.78	2.51, -4.19
177	-19.46, -22.80	-19.87	-0.41, -2.93
77	-25.73, -28.66	-20.71	-5.02, -7.95

注:  $\Delta E = E_{\text{MOR}} - E_{\text{MFI}}$

是 MOR 和 MFI 两种分子筛吸附量的差值随温度的降低而增大的原因.

## 4 总结

本文使用 GCMC 方法研究了  $\text{CH}_4$  分子在 MOR 和 MFI 分子筛的物理吸附性能, 并进行了对比研究. 首先, 为了验证我们所使用的力场参数的正确性, 使用 GCMC 方法获得了 MOR 分子筛在 298 K, 0—3 MPa 时吸附  $\text{CH}_4$  分子的物理吸附等温线, 并与文献 [17] 中的结果进行了对比. 然后, 使用 GCMC 方法获得了其在不同温度下的吸附等温线、等量吸附热随吸附量的变化关系以及分子筛和  $\text{CH}_4$  分子间的相互作用能分布曲线等, 从而可以较好地理解这两种分子筛的吸附机理及其对  $\text{CH}_4$  分子有不同吸附行为的原因. 研究结果表明:

1) 在相同温度下, MOR 对  $\text{CH}_4$  分子的吸附量均大于相应的 MFI, 而不同温度和压力下, 二者的吸附情况有交叉, 在室温 298 K 和 3.5 MPa 时, MOR 的吸附量可达  $210.3 \text{ cm}^3/\text{cm}^3$ , 达到了 DOE 提出的商业目标, 而 MFI 在 298 K 和 10 MPa 时的吸附量也仅为  $120 \text{ cm}^3/\text{cm}^3$ , 所以 MOR 分子筛是中低压吸附储存天然气系统的一种比较理想的吸附剂材料;

2) 从这两种分子筛和  $\text{CH}_4$  分子间的相互作用能分布和等量吸附热随吸附量的变化关系出发, 我

们定量分析了二者有不同吸附行为的原因,结果表明, MOR 分子筛与  $\text{CH}_4$  分子间的相互作用能要强于 MFI 与  $\text{CH}_4$  分子间的相互作用能,并随着温度的降低逐渐增强; MOR 分子筛表面吸附能分布

比较均匀,吸附过程满足一般吸附剂的吸附机理;而 MFI 分子筛则呈现不一样的吸附机理,其吸附过程更具复杂性.

- 
- [1] Wegrzyn J, Gurevich M 1996 *Appl. Energy* **55** 71
- [2] Fu G Q, Zhou L, Zhou, Y P, Wang Y 1999 *Prog. Chem. Ind. Eng.* **55** 453 (in Chinese) [傅国旗,周理,周亚平,王瑜 1999 化工进展 **55** 453]
- [3] Xue C Y, Zhou Z E, Yang Q Y, Zhong C L 2009 *Chin. J. Chem. Eng.* **17** 580
- [4] Muris M, Dupont P N, Bienfait M, Zeppenfeld P 2001 *Surf. Sci.* **492** 67
- [5] Quinn D F, MacDonald J A F 1992 *Carbon* **30** 1097
- [6] Kondo M, Shimamura M, Noro S I, Minakoshi S, Asami A, Seki K, Kitagawa S 2000 *Chem. Mater.* **12** 1288
- [7] Düren T, Sarkisov L, Yaghi O M, Snurr R Q 2004 *Langmuir* **20** 2683
- [8] Garberoglio G, Skoulidas A I, Johnson J K 2005 *J. Phys. Chem. B* **109** 13094
- [9] Garberoglio G 2007 *Langmuir* **23** 12154
- [10] Al-Baghli N A, Loughlin K F 2006 *J. Chem. Eng. Data* **51** 248
- [11] Bussai C, Fritzsche S 2005 *Langmuir* **21** 5847
- [12] Keil F J, Krishna R 2000 *Rev. Chem. Eng.* **16** 71
- [13] Liu X Y, Wang C Y, Tang Y J, Sun W G, Wu W D, Zhang H Q, Liu M, Yuan L, Xu J J 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 1126 (in Chinese) [刘秀英,王朝阳,唐永建,孙卫国,吴卫东,张厚琼,刘淼,袁磊,徐嘉靖 2009 物理学报 **58** 1126]
- [14] Williams K A, Eklund P C 2000 *Chem. Phys. Lett.* **320** 352
- [15] Liu X Y, Wang C Y, Tang Y J, Sun W G, Wu W D 2010 *Chin. Phys. B* **19** 036103
- [16] Zeng Y P, Ju S G, Xing W H, Chen C L 2007 *Sep. Purif. Technol.* **55** 82
- [17] Macedonia M D, Moore D D, Maginn E J 2010 *Langmuir* **16** 3823
- [18] Colabella J M, Stall R A, Sorenson C T 1998 *J. Cryst. Growth* **92** 189
- [19] Zhang Y H 1989 *Adsorption Interaction* (Shanghai: Shanghai Science and Technology Press) p1341 (in Chinese) [章燕豪 1989 吸附作用 (上海:上海科学技术出版社) 第 1341 页]

# The theoretical study on CH<sub>4</sub> adsorption in different zeolites\*

Liu Xiu-Ying<sup>1)†</sup> Li Xiao-Feng<sup>2)</sup> Zhang Li-Ying<sup>1)</sup> Fan Zhi-Qin<sup>1)</sup> Ma Xing-Ke<sup>1)</sup>

1) (College of Science, Henan University of Technology, Zhengzhou 450000, China)

2) (College of Physics and Electronic Information, Luoyang Normal College, Luoyang 471022, China)

(Received 5 November 2011; revised manuscript received 4 December 2011)

## Abstract

The physisorption properties of CH<sub>4</sub> in MOR and MFI zeolites are studied using the grand canonical Monte Carlo method. Some important physical quantities are obtained, such as adsorption amounts, isosteric heats, interaction energies of zeolite, CH<sub>4</sub> molecules, etc. The results show that the physisorption properties of MOR zeolite are superior to those of MFI zeolite in all conditions. The reasons causing such different results between them are analyzed from the interaction energies between zeolites and CH<sub>4</sub> molecules, the relationships between isosteric heats and adsorption amounts, etc.

**Keywords:** grand canonical Monte Carlo method, zeolite, adsorption

**PACS:** 68.43.Mn, 82.75.Vx

---

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11147101), the Natural Science Foundation of Education Bureau of Henan Province, China (Grant No. 2011B140005), and the Henan University of Technology Foundation, China (Grant No. 2009BS025).

† E-mail: liuxiuyingzx@126.com