

沸石类咪唑骨架材料吸附分离天然气的分子模拟

郭海超¹⁾ 施帆²⁾³⁾ 马正飞^{1)†} 周之雯⁴⁾ 周怡然⁴⁾

1) (南京工业大学化学化工学院, 材料化学工程国家重点实验室, 南京 210009)

2) (URS Corporation, PO Box 618, South Park, PA, USA.)

3) (National Energy Technology Laboratory, U.S. D.O.E., 626 Cochran Mill Road, Pittsburgh, PA, USA.)

4) (Navi Health and Environment Technology, Pittsburgh, PA, USA.)

(2013年4月8日收到; 2013年5月9日收到修改稿)

采用巨正则蒙特卡洛方法研究 C_2H_6 , CO_2 和 CH_4 三种气体在两种沸石类咪唑骨架材料 (ZIF) —— ZIF-2 和 ZIF-71 中的吸附与分离性能. 考察了 C_2H_6 , CO_2 和 CH_4 三种气体在 ZIF-2 和 ZIF-71 中的单组分吸附等温线、吸附热; $C_2H_6-CH_4$, CO_2-CH_4 与 $C_2H_6-CO_2$ 等摩尔二元混合物的分离; 以及 $C_2H_6-CO_2-CH_4$ 三元体系的分离性能. 研究表明: 低压下不同气体的吸附量大小与其吸附热关系紧密; 而高压下因有限的孔空间, 尺寸较小的气体分子吸附量增长趋向更快; 多组分吸附分离中, 低压下能量效应通常占据主导, ZIF 优先吸附作用力较强的组分; 高压下堆积效应影响显著, ZIF 会优先吸附尺寸较小的组分. ZIF-2 和 ZIF-71 对这 3 种二元体系的分离性能良好. 对于三元混合物吸附分离, 在常温下 3000—4000 kPa 范围内, ZIF-2 具有良好的天然气净化性能, 可有效地分离出天然气中的 C_2H_6 和 CO_2 .

关键词: 巨正则蒙特卡洛模拟, 天然气分离, 沸石类咪唑骨架

PACS: 68.43.-h, 87.10.Rt, 88.85.mf

DOI: 10.7498/aps.62.176802

1 引言

随着石油类燃料需求的日益增大、价格的持续升高、以及对城市空气和气候的影响^[1], 人们需要寻找清洁高效的替代能源. 天然气作为清洁能源受到了越来越多的关注^[2]. 天然气中除含有大量的 CH_4 , 还存在一定量的 CO_2 , N_2 以及其他烷烃 (包括 C_2H_6) 等物质组成. 其中 CO_2 的存在不仅会降低天然气的热值, 还会对天然气的运输管道和储存容器造成腐蚀. 而以 C_2H_6 为代表的其他烷烃虽然具有较高的热值, 同时也是重要的化工原料, 若将其简单的燃烧则无法获得更高的经济价值^[3]. 开发有效分离 CO_2 与 C_2H_6 的技术在解决能源问题具有非常重要的意义. 吸附法分离技术具有投资少、操作方便、能耗低等优点, 在气体分离领域中具有广阔的应用前景.

近些年来, 科学家们成功地合成出一类新型

的具有沸石拓扑结构的金属有机骨架, 即沸石类咪唑骨架 (zeolitic imidazolate frameworks, ZIF), ZIF 由过渡金属原子 (Zn/Co) 与咪唑/咪唑衍生物连接而成^[4,5]. 和沸石分子筛相比, 由于咪唑/咪唑衍生物的多样性, ZIF 的孔结构更加灵活可调; 因具有的沸石拓扑结构, ZIF 有更好的热稳定性和化学稳定性^[6,7]. 所以, ZIF 作为吸附、分离和催化方面具有前景的材料而成为研究的热点.

多组分吸附分离研究对新型吸附材料是否适用于实际应用至关重要. 但实验方法难以直接测定多组分吸附. 借助于分子模拟, 可以有效地评估混合物吸附分离性能. 巨正则蒙特卡洛 (grand canonical monte carlo, GCMC) 已广泛应用于吸附分离研究^[8-12]. Keskin^[13] 研究 CO_2/CH_4 , CH_4/H_2 与 CO_2/H_2 三种二元体系在 ZIF-3 与 ZIF-10 中的吸附分离与动力学分离性能; Liu 与 Smit^[14] 着重研究静电力在 ZIF-68 和 ZIF-69 分离 CO_2/CH_4 与 CO_2/N_2 等体系中的影响, 同时考察微量 H_2O 对这两种体系

† 通讯作者. E-mail: mazf@njut.edu.cn

分离的影响; Battisti 等^[15]模拟 9 种 ZIF 分离 CO₂, CH₄, N₂ 与 H₂ 的二元混合物. Yang 与 Zhong^[16]模拟 CO₂, CH₄ 和 H₂ 的二元与三元混合物在 MOF-5 与 Cu-BTC 中的吸附与分离. Jiang^[17]通过 GCMC 计算方法预测 C1-C5 多组分混合物在 MOF-5 中的分离性能. Babarao 等^[18]也采用 GCMC 方法考察两种 C4 同分异构体与三种 C5 同分异构体的混合物在四种 MOF 材料中的吸附分离.

到目前为止, ZIF 在吸附分离天然气方面的性能研究,尤其是关于 C₂H₆ 与 CH₄ 分离的信息还远远不足,是否适于工业应用尚不可知.因此,本文以两种具有不同拓扑结构的 ZIF (ZIF-2 和 ZIF-71) 为研究对象,以天然气分离净化为背景,以 ZIF 的吸附与分离性能、吸附机理为研究目标,利用分子模拟方法考察 ZIF-2 和 ZIF-71 对 CO₂、CH₄ 与 C₂H₆ 的单组分吸附等温线与吸附热, CO₂-CH₄、C₂H₆-CH₄

和 CO₂-C₂H₆ 3 种二元体系,以及 CO₂-C₂H₆-CH₄ 三元体系的分离性能.

2 模型与模拟方法

2.1 计算模型

ZIF-2 具有 BCT 拓扑结构,由金属原子 Zn 与咪唑 (IM) 组成.在 ZIF-2 的结构中有两类不同的笼,见图 1. A 笼由 2 个六元环与 2 个八元环组成, B 笼则由 2 个四元环和 4 个六元环组成.在 RHO 型结构的 ZIF-71 的结构中,每个金属原子 Zn 连接 4 个 4,5-二氯咪唑 (dcIM) 组成四面体. ZIF-71 的 RHO 笼由 12 个四元环 (朝向立方晶胞的 12 条棱), 8 个六元环 (朝向立方晶胞的 8 个顶角) 与 6 个八元环 (朝向立方晶胞的 6 个面) 构成.

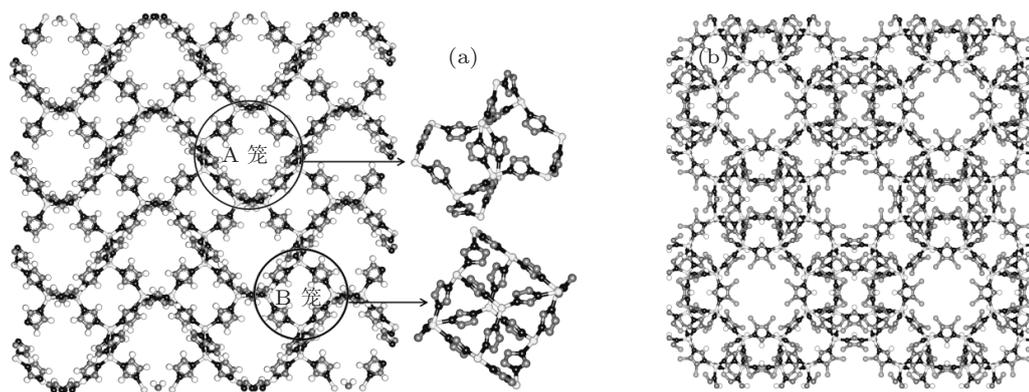


图 1 ZIF 的 $2 \times 2 \times 2$ 个晶胞结构二维图 (a) ZIF-2; (b) ZIF-71

2.2 模拟方法

选用 Lennard-Jones 12-6 势能方程描述吸附过程中的范德华 (van der Waals, VDW) 作用力,静电作用采用 Ewald 求和方法描述.气体分子采用刚性模型,即在模拟的过程中吸附质分子中的键长、键角不发生变化.采用 TraPPE 联合原子力场^[19]描述 CH₄ 和 C₂H₆,即将 CH₄ 分子简化为一个伪原子;将 C₂H₆ 简化为两个伪原子 (CH₃-) 组成的分子,两个 CH₃ 之间的距离为 1.54 Å. CO₂ 分子则采用全原子三位模型, C 与 O 之间的键长为 1.16 Å, O-C-O 键角为 180°, C 与 O 的原子电荷分别为 0.70 *e* 和 -0.35 *e*,力场与电荷参数取自 TraPPE 力场^[20].采用 UFF 力场^[21]描述 ZIF 骨架中的原子,经过文献 [22—25] 验证,UFF 力场能够合理的描述 ZIF.本文

采用的截断半径为 12.8 Å.计算力场交互参数采用 Lorentz-Berthelot 混合规则.计算涉及的 VDW 参数详见表 1.

表 1 计算采用的力场参数

	力场类型	$\sigma/\text{Å}$	$(\epsilon/k_B)/\text{K}$
吸附质	CH ₄ ^[19]	3.73	148.00
	CH ₃ ^[19]	3.75	98.00
	C-CO ₂ ^[20]	2.80	27.00
	O-CO ₂ ^[20]	3.05	79.00
吸附剂 ^[21]	C	3.43	52.84
	H	2.57	22.14
	N	3.26	34.72
	O	3.12	30.19
	Cl	3.52	114.23
	Zn	2.46	62.40

GCMC 方法通过将化学势、温度和体积设定为固定值, 计算得到吸附量. 化学势难以直接得到, 在计算中通常采用 Peng-Ronbinson 状态方程将化学势转换为逸度作为计算的输入值. 本文采用的计算步数共 5×10^7 步, 前半计算步数用于平衡体系, 后半则用于统计结果. 模拟盒子至少选取 $2 \times 2 \times 2$ 个单元晶胞. 计算中使用三维周期性边界条件. GCMC 计算使用 MuSiC 代码 [26].

若吸附质如 CO_2 有较强的偶极距, 吸附质与

吸附剂之间的静电作用则不可忽略, GCMC 计算中吸附剂骨架的原子电荷的引入成为必需. 将 ZIF 中切出反映骨架结构关系的片段, 采用密度泛函理论 (density functional theory, DFT) 的 UB3LYP 方法 [27], 6-31G(d,p) 基组 [28,29] 描述片段中所有的非金属原子, Lan12dz 赝势基组 [30-32] 描述过渡金属原子 Zn, 计算单点能并采用 ChelpG 方法 [33] 拟合得到原子电荷. DFT 计算使用软件 Firefly 8.0 [34]. 有机配体中各原子编号与电荷计算结果分别如图 2 所示.

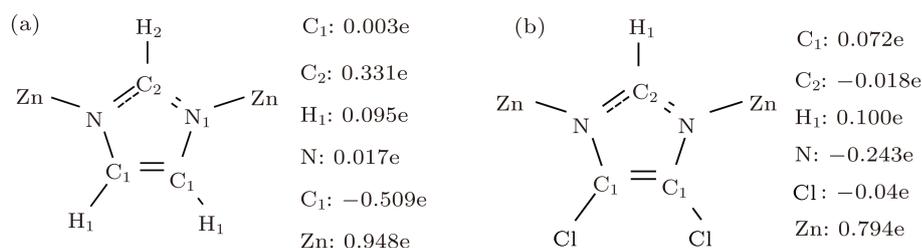


图 2 有机配体中原子编号与原子电荷 (a) ZIF-2; (b) ZIF-71

吸附热 q_{st} 是研究吸附性质的一个重要参数, 吸附热反映了吸附质与吸附剂之间作用力的强弱, 其定义 [35] 为

$$q_{\text{st}} = RT - \left(\frac{\partial \langle v \rangle}{\partial \langle N \rangle} \right), \quad (1)$$

式中, $\langle v \rangle$ 表示吸附相的平均势能, $\langle N \rangle$ 是已吸附的

平均分子数, T 和 R 分别表示温度和气体常数.

比表面积 S_{acc} [36] 反映吸附剂最理想的比表面积, 其定义为用一个直径为 3.681 Å 的氮分子小球, 以小球质心在吸附剂的表面滚动时产生的表面. 计算结果如表 2 所示. 其他重要参数, 如 ZIF 的窗口直径 d_a 与孔径 d_p , 也在表 2 中给出.

表 2 文中 ZIF 的结构性质

材料	分子式	窗口直径 $d_a/\text{Å}$ [7]	孔径 $d_p/\text{Å}$ [7]	比表面积 $S_{\text{acc}}/(\text{m}^2/\text{g})$
ZIF-2	Zn(IM) ₂	6.4	6.9	1791.23
ZIF-71	Zn(dcIM) ₂	4.2	16.5	1091.77

多组分混合物中组分 i 对组分 j 的分离选择比 S 计算方法为

$$S = \frac{x_i}{x_j} \cdot \frac{y_j}{y_i}, \quad (2)$$

其中, y_i 和 y_j 分别是混合物中组分 i 和组分 j ($i \neq j$) 在气相中的摩尔分数; x_i 和 x_j 分别是混合物中组分 i 和组分 j ($i \neq j$) 在吸附相中的摩尔分数.

3 结果与讨论

3.1 力场参数的验证

为验证选用力场的可靠性, 通常需与文献中实

验数据进行对比. 本文考察的 ZIF-2 和 ZIF-71 关于 CH_4 , C_2H_6 和 CO_2 的吸附实验数据目前比较缺乏, 据我们了解, 只有 Morris 等 [37] 测定 ZIF-71 在 298 K 下吸附 CO_2 的实验吸附等温线, 故本文仅对 Morris 等 [37] 得到的实验数据, 及其模拟结果进行对比, 如图 3 所示. 从图中可以看出, 尽管选用不同的计算参数与电荷求解方法, 本文模拟结果 (吸附量, N_{ad}) 仍与文献 [37] 中的模拟结果符合. 此外, 与该研究类似, 本文的模拟结果稍大于文献 [37] 实验测定结果. 这可能是因为合成的 ZIF 晶体内存在缺陷, 而模拟采用的是理想模型.

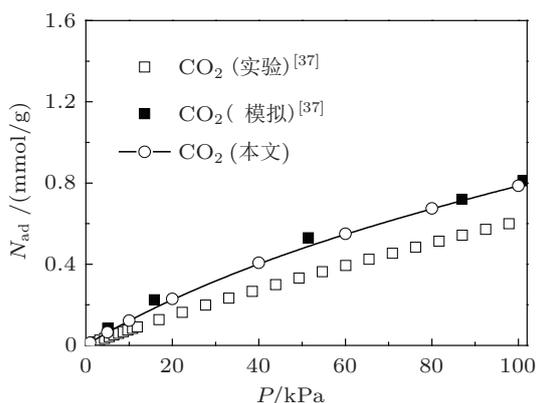


图3 298 K下 ZIF-71 对 CO_2 吸附量的模拟值与文献 [37] 的比较

3.2 单组分吸附

图 4(a) 为 CO_2 , CH_4 与 C_2H_6 在 ZIF-2 和 ZIF-71 中的单组分吸附等温线. 随着压力升高, 三种气体的吸附量均在低压时有较快增加, 而在压力较高时增长减缓并逐渐趋于饱和. 这一现象从 CO_2 与 C_2H_6 在 ZIF-2 上的吸附等温线中体现得尤为明显. 这是因为 CO_2 , C_2H_6 与 ZIF-2 之间存在较强的作用力. Frost 等 [38] 的工作也表明吸附剂在低压下的吸附量与吸附质与吸附剂之间的作用力的强弱紧密相关. 从 CO_2 , CH_4 与 C_2H_6 在 ZIF-2 与 ZIF-71 上的吸附热-压力图 (图 4(b)) 中我们可以发现: CO_2 与

C_2H_6 在 ZIF-2 和 ZIF-71 上的吸附热数值要比 CH_4 的高很多, 且其对三种不同气体的吸附热均服从 $q_{\text{C}_2\text{H}_6}$ 和 $q_{\text{CO}_2} > q_{\text{CH}_4}$ 的顺序, 这与图 4(a) 中吸附量大小顺序是一致的. 此外, 对两种 ZIF 来说, 虽然 CO_2 与 C_2H_6 的吸附热在数值上比较接近, 但随着压力升高, CO_2 的吸附量明显高于 C_2H_6 . 这是因为 CO_2 (3.3 Å) 的分子直径明显小于 C_2H_6 (~ 4.0 Å), 所以在有限的孔体积内, ZIF 可吸附更多的 CO_2 分子. 与此类似, 在 5000 kPa 时, 吸附热较低的 CH_4 在吸附量上逐渐与 C_2H_6 靠近, 同样说明在高压和有限的孔体积等条件下, ZIF 会吸附更多的体积较小的吸附质. 这在后面的 C_2H_6 对 CH_4 分离选择比计算讨论中也得到了验证. 另外, 由图 4(b) 所示, 当压力低于 1000 kPa 时, 两种 ZIF 的吸附热 q_{st} 呈现出不同的趋势: ZIF-2 的 q_{st} 随着压力的升高而升高, ZIF-71 的 q_{st} 则相反. 这是由两种 ZIF 骨架结构的差异造成. ZIF-2 复杂的骨架结构 (两种不同的笼结构、较小的 d_p , 较大的 S_{acc}), 使得气体分子会更多地受到骨架的吸附作用力, 从而在负载较低时, q_{st} 随着压力增加而升高; 相反, 在 ZIF-71 较简单的结构 (一种笼结构、较大的 d_p) 中, 气体分子会较少地受到骨架的吸附作用力, 而且由于 ZIF-71 的 S_{acc} 较小, 随着压力/负载的升高, 气体分子会逐渐远离强吸附作用位, 因此 q_{st} 逐渐降低. 随之吸附量增长也随之逐渐减小.

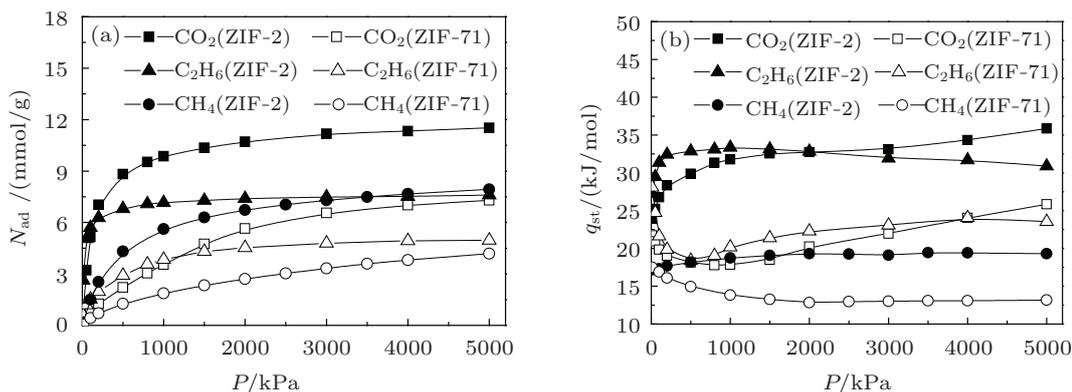


图4 298 K下, ZIF-2 与 ZIF-71 吸附 CO_2 , C_2H_6 与 CH_4 的 (a) 吸附等温线; (b) 吸附热

3.3 双组分吸附分离

本文模拟了 298 K 下 ZIF-2 和 ZIF-71 对 3 种二元等摩尔混合物的吸附分离. 图 5(a) 为在 C_2H_6 - CH_4 等摩尔混合气中 ZIF 对 C_2H_6 的分离选择比 ($S(\text{C}_2\text{H}_6/\text{CH}_4)$) 的计算结果. 两种 ZIF 的 $S(\text{C}_2\text{H}_6/\text{CH}_4)$ 呈现相似的趋势: 在低压下较高, 随

着压力的升高逐渐降低. 这是因为低压时, 能量效应发挥主要作用 [39], 与 ZIF 作用力更强的 C_2H_6 分子会优于 CH_4 分子被 ZIF 吸附, 因而 $S(\text{C}_2\text{H}_6/\text{CH}_4)$ 较高; 但压力升高后, ZIF 的负载量逐渐增大, CH_4 与 C_2H_6 的动力学直径均较大 ($d_{\text{C}_2\text{H}_6} = 4.0$ Å; $d_{\text{CH}_4} = 3.8$ Å), 导致在压力较高时, ZIF 内的堆积效

应变得尤为显著. 尽管堆积效应同时对两种组分分子产生影响, 但尺寸稍小 CH_4 分子会被优先吸附, 因此 $S(\text{C}_2\text{H}_6/\text{CH}_4)$ 随着压力升高而降低. Kefffer 等^[40] 同样认为在吸附剂负载较高时, 较小的吸附质会被优先吸附, 使吸附剂内部有更高的堆积密度. 此外, 预测得到的 ZIF 的 $S(\text{C}_2\text{H}_6/\text{CH}_4)$ 在 0—100 kPa 优于该条件下已报道的 ZIF-8 (~ 10)^[41], UTSA-33 (~ 17)^[41], ZrO_2 柱撑粘土 (~ 4)^[42], Ba/HETS-10 (~ 15)^[43], 但比 Na-ETS-10 (52) 和 Ba-ETS-10 (34)^[43] 较低.

图 5(b) 为 CO_2 - CH_4 等摩尔混合物中 CO_2 的分离选择比 ($S(\text{CO}_2/\text{CH}_4)$) 的预测结果. 两种 ZIF 的 $S(\text{CO}_2/\text{CH}_4)$ 呈现出与 $S(\text{C}_2\text{H}_6/\text{CH}_4)$ 不同的变化: 随着压力的升高, 两种 ZIF 的 $S(\text{CO}_2/\text{CH}_4)$ 均随着压力的升高而升高. 这是因为, 在低压下能量效应占据主导作用, 此时具有更强作用力的 CO_2 会有优先于 CH_4 被 ZIF 吸附, 在压力较高时, 因为 ZIF 的高负载量, 堆积效应开始影响显著, 尺寸较小的 CO_2 ($d_{\text{CO}_2} = 3.3 \text{ \AA}$) 仍然被优先吸附. 因此在

整个压力范围内, $S(\text{CO}_2/\text{CH}_4)$ 没有出现明显的下降趋势. 此外, 预测得到的 ZIF-2 的 $S(\text{CO}_2/\text{CH}_4)$ 优于已报道的 IRMOF-1 (3)^[44], Cu-BTC (9)^[44,45] 和 MOF-508b (4)^[46], 但差于 rho-ZMOF (> 30)^[47], 碳基 MOFs (~ 17)^[48].

图 5(c) 显示了 C_2H_6 - CO_2 等摩尔混合物中 C_2H_6 的分离选择比 ($S(\text{C}_2\text{H}_6/\text{CO}_2)$) 的预测. 在整个压力范围内, 两种 ZIF 的 $S(\text{C}_2\text{H}_6/\text{CO}_2)$ 呈现出与 $S(\text{C}_2\text{H}_6/\text{CH}_4)$ 相似的趋势: 即在低压下较高, 随着压力的升高逐渐降低. 造成该现象的原因同样是: 在低压下, 因为 C_2H_6 的吸附热高于 CO_2 的吸附热, 有更强作用力的 C_2H_6 被 ZIF 优先吸附, 占据主导作用的能量效应使 $S(\text{C}_2\text{H}_6/\text{CO}_2)$ 在低压下具有较高的数值. 在压力较高时, 堆积效应影响开始显著, 尺寸较小的 CO_2 分子被 ZIF 优先吸附, 所以 $S(\text{C}_2\text{H}_6/\text{CO}_2)$ 出现了下降. 预测的 ZIF 的 $S(\text{CO}_2/\text{C}_2\text{H}_6)$ 优于已报道的 Cu-BTC (1.5)^[45] 和异构多孔黏土 (1)^[49].

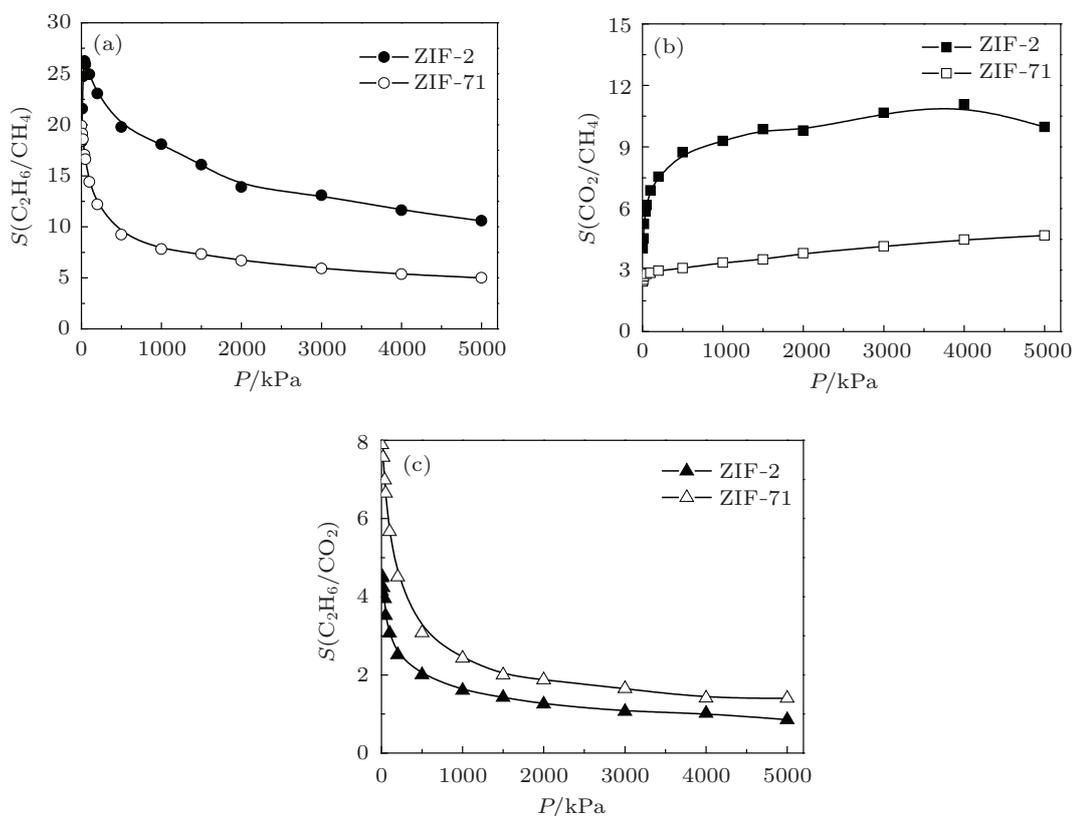


图 5 298 K 下, 等摩尔二元混合物 (a) C_2H_6 - CH_4 体系中 C_2H_6 的分离选择比; (b) CO_2 - CH_4 体系中 CO_2 的分离选择比; (c) C_2H_6 - CO_2 体系中 C_2H_6 的分离选择比

3.4 三组分吸附分离

本文还模拟了 298 K 下 ZIF-2 和 ZIF-71 对

CO_2 - C_2H_6 - CH_4 三元混合气体的吸附分离. 实际天然气净化过程中, 因为 CO_2 与 C_2H_6 是从主要成分 CH_4 中脱除的杂质, 所以 $S(\text{CO}_2/\text{CH}_4)$ 和

$S(\text{C}_2\text{H}_6/\text{CH}_4)$ 这两个性能指标将作为考察重点. 本文考察 2 种不同摩尔配比的 $\text{CO}_2\text{-C}_2\text{H}_6\text{-CH}_4$ 混合物: (I) $n(\text{CH}_4): n(\text{C}_2\text{H}_6): n(\text{CO}_2) = 0.33 : 0.33 : 0.33$;

(II) $n(\text{CH}_4): n(\text{C}_2\text{H}_6): n(\text{CO}_2) = 0.95 : 0.04 : 0.01$. 在这两种混合配比中, 后者更接近真实的天然气组成^[50], 模拟结果如图 6 所示.

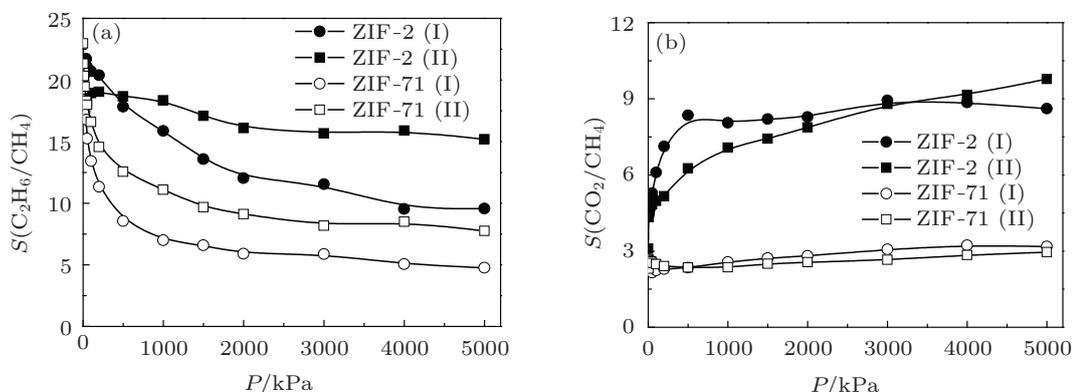


图 6 298 K 下, $\text{C}_2\text{H}_6\text{-CO}_2\text{-CH}_4$ 三元混合物的吸附分离 (a) 三元体系中 C_2H_6 对 CH_4 的分离选择比; (b) 三元体系中 CO_2 对 CH_4 的分离选择比 (混合气体 I: $n(\text{CH}_4): n(\text{C}_2\text{H}_6): n(\text{CO}_2) = 0.33 : 0.33 : 0.33$; 混合气体 II: $n(\text{CH}_4): n(\text{C}_2\text{H}_6): n(\text{CO}_2) = 0.95 : 0.04 : 0.01$)

图 6(a) 为 ZIF 在 $\text{C}_2\text{H}_6\text{-CO}_2\text{-CH}_4$ 体系中 C_2H_6 对 CH_4 的分离选择比 ($S(\text{C}_2\text{H}_6/\text{CH}_4)$). 由图可见, 不论是混合气 I 或混合气 II, 两种 ZIF 的 $S(\text{C}_2\text{H}_6/\text{CH}_4)$ 均呈现出相似的变化: 随着压力的升高而逐渐降低. 与二元混合气的作用机理相似, 图 6(a) 中的曲线与图 5(a) 中的曲线比较接近. 此外, ZIF 对混合气 II 的分离效果好于混合气 I, 表明 ZIF 对 C_2H_6 浓度较低的天然气具有更好的分离效果. 图 6(b) 为 ZIF 在 $\text{C}_2\text{H}_6\text{-CO}_2\text{-CH}_4$ 体系中 CO_2 对 CH_4 的分离选择比 ($S(\text{CO}_2/\text{CH}_4)$). 与 $S(\text{C}_2\text{H}_6/\text{CH}_4)$ 变化相比, $S(\text{CO}_2/\text{CH}_4)$ 的变化较复杂: 在两种不同的混和气中 ZIF-71 的 $S(\text{CO}_2/\text{CH}_4)$ 均随着压力的升高缓慢上升; 而在混合气 I 中, ZIF-2 的 $S(\text{CO}_2/\text{CH}_4)$ 随着压力升高先快速上升, 然后逐渐趋近并稳定于 9; 而在混合气 II 中的 $S(\text{CO}_2/\text{CH}_4)$ 随着压力升高不断升高. 同样也是基于与二元混合气中相类似的作用机理, 图 6 (b) 中的曲线与图 5(b) 中曲线相似. 基于 ZIF 在混合气 I 中对在不同 CO_2 与 CH_4 的分离效果要好于其在混合气 II 中的, 我们认为 ZIF 更适合分离有较高浓度 CO_2 的天然气. 从图 6 来看, 在室温下, ZIF-2 比 ZIF-71 具有更好的天然气净化性能, 在 3000—4000 kPa 压力范围内可同时获得较高的 $S(\text{C}_2\text{H}_6/\text{CH}_4)$ 和 $S(\text{CO}_2/\text{CH}_4)$.

4 结论

本文使用 GCMC 方法研究 C_2H_6 , CO_2 和 CH_4 三种气体分子在 ZIF-2 和 ZIF-71 材料中的吸附与分离性能. 首先验证了所使用力场的可靠性, 模拟 298 K, 0—100 kPa 时 CO_2 在 ZIF-71 上的吸附等温线, 并与文献 [37] 中的结果符合. 然后模拟 C_2H_6 , CO_2 和 CH_4 三种气体在 ZIF-2 和 ZIF-71 中的单组分吸附等温线、吸附热; 以及 $\text{C}_2\text{H}_6\text{-CH}_4$, $\text{CO}_2\text{-CH}_4$ 与 $\text{C}_2\text{H}_6\text{-CO}_2$ 三种二元等摩尔混合物的分离; 最后考察了 ZIF-2 和 ZIF-71 对 $\text{C}_2\text{H}_6\text{-CO}_2\text{-CH}_4$ 体系的分离性能. 研究结果表明:

1) 单组分吸附中, 低压下不同气体的吸附量大小与其吸附热大小有紧密关系, 且吸附热越大, 该气体在低压下的吸附量增加越快. 在高压下, 体积小的气体分子吸附量增长趋向更快.

2) 多组分吸附分离中, 低压下能量效应通常占据主导, 与 ZIF 之间作用力强的气体被优先吸附; 高压下堆积效应影响显著, 尺寸较小的吸附质被优先吸附. 与文献报道的其他材料相比, ZIF-2 和 ZIF-71 对三种二元体系的分离性能良好.

3) 通过比较两种不同配比 $\text{C}_2\text{H}_6\text{-CO}_2\text{-CH}_4$ 三元混合物的分离性能, ZIF 更适于分离含有较低 C_2H_6 浓度与较高 CO_2 浓度的天然气. 在室温下, ZIF-2 天然气净化性能良好, 在 3000—4000 kPa 范围内可达到较好地分离出 C_2H_6 和 CO_2 的目的.

- [1] U.S. Energy Policy Act of 1992 (EPAct)
- [2] Xiao J T 1997 *Chem. Eng. Oil Gas* **2** 94 (in Chinese) [肖锦堂 1997 石油与天然气化工 **2** 94]
- [3] Burchell T, Rogers M 2000 *SAE Tech. Pa. Ser.* 2000-01-2205
- [4] Banerjee R, Phan A, Wang B, Knobler C, Furukawa H, O'Keeffe M, Yaghi O M 2008 *Science* **319** 939
- [5] Wang B, Cote A P, Furukawa H, O'Keeffe M, Yaghi O M 2008 *Nature* **453** 207
- [6] Park K S, Ni Z, Cote A P, Choi J Y, Huang R D, Uribe-Romo F J, Chae H K, O'Keeffe M, Yaghi O M 2006 *Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A.* **103** 10186
- [7] Phan A, Doonan C J, Uribe-Romo F J, Knobler C B, O'Keeffe M, Yaghi O M 2010 *Acc. Chem. Res.* **43** 58
- [8] Liu X Y, Li X F, Zhang L Y, Fan Z Q, Ma X K 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 146802-1 (in Chinese) [刘秀英, 李晓凤, 张丽英, 樊志琴, 马兴科 2012 物理学报 **61** 146802-1]
- [9] 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]
- [10] Li W L, Zhang J P, Guo H C, Gahungu G 2011 *J. Phys. Chem. C* **115** 4935
- [11] Dai W, Luo J S, Tang Y J, Wang C Y, Chen S J, Sun W G 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 1890 (in Chinese) [戴伟, 罗江山, 唐永建, 王朝阳, 陈善俊, 孙卫国 2009 物理学报 **58** 1890]
- [12] Dai W, Xiao M, Li Z H, Tang Y J 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 016801 (in Chinese) [戴伟, 肖明, 李志浩, 唐永建 2012 物理学报 **61** 016801]
- [13] Keskin S 2011 *J. Phys. Chem. C* **115** 800
- [14] Liu B, Smit B 2010 *J. Phys. Chem. C* **114** 8515
- [15] Battisti A, Taioli S, Garberoglio G 2011 *Micropor. Mesopor. Mater.* **143** 46
- [16] Yang Q Y, Zhong C L 2006 *J. Phys. Chem. B* **110** 17776
- [17] Jiang J W, Sandler S I 2006 *Langmuir* **22** 5702
- [18] Babarao R, Tong Y H, Jiang J W 2009 *J. Phys. Chem. B* **113** 9129
- [19] Martin M G, Siepmann J I 1998 *J. Phys. Chem. B* **102** 2569
- [20] Potoff J J, Siepmann J I 2001 *AIChE J.* **47** 1676
- [21] Rappe A K, Casewit C J, Colwell K S, Goddard W A, Skiff W M 1992 *J. Am. Chem. Soc.* **114** 10024
- [22] Atci E, Keskin S 2012 *Ind. Eng. Chem. Res.* **51** 3091
- [23] Guo H C, Shi F, Ma Z F, Liu X Q 2010 *J. Phys. Chem. C* **114** 12158
- [24] Liu D H, Zheng C C, Yang Q Y, Zhong C L 2009 *J. Phys. Chem. C* **113** 5004
- [25] Sirjoosingh A, Alavi S, Woo T K 2010 *J. Phys. Chem. C* **114** 2171
- [26] Gupta A, Chempath S, Sanborn M J, Clark L A, Snurr R Q 2003 *Mol. Simul.* **29** 29
- [27] Lee C, Yang W, Parr R G 1988 *Phys. Rev. B* **37** 785
- [28] Dill J D, Pople J A 1975 *J. Chem. Phys.* **62** 2921
- [29] Franci M M, Pietro W J, Hehre W J, Binkley J S, Gordon M S, DeFrees D J, Pople J A 1982 *J. Chem. Phys.* **77** 3654
- [30] Hay P J, Wadt W R 1982 *J. Chem. Phys.* **82** 299
- [31] Hay P J, Wadt W R 1982 *J. Chem. Phys.* **82** 270
- [32] Wadt W R, Hay P J 1982 *J. Chem. Phys.* **82** 284
- [33] Breneman C M, Wiberg K B 1990 *J. Comput. Chem.* **11** 361
- [34] Granovsky A A Firefly version 8.0.beta, <http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html>
- [35] Snurr R Q, Bell A T, Theodorou D N 1993 *J. Phys. Chem.* **97** 13742
- [36] Duren T, Millange F, Ferey G, Walton K S, Snurr R Q 2007 *J. Phys. Chem. C* **111** 15350
- [37] Morris W, Leung B, Furukawa H, Yaghi O K, He N, Hayashi H, Houndonougbo Y, Asta M, Laird B B, Yaghi O M 2010 *J. Am. Chem. Soc.* **132** 11006
- [38] Frost H, Duren T, Snurr R Q 2006 *J. Phys. Chem. B* **110** 9565
- [39] Gallo M, Glossman-Mitnik D 2009 *J. Phys. Chem. C* **113** 6634
- [40] Keffer D, Davis H T, McCormick A V 1996 *J. Phys. Chem.* **100** 638
- [41] He Y, Zhang Z, Xiang S, Wu H, Fronczek F R, Zhou W, Krishna R, O'Keeffe M, Chen B 2012 *Chem. Eur. J.* **18** 1901
- [42] Pereira P R, Pires J, de Carvalho M B 2001 *Sep. Purif. Technol.* **21** 237
- [43] Magnowski N B K, Avila A M, Lin C C H, Shi M, Kuznicki S M 2011 *Chem. Eng. Sci.* **66** 1697
- [44] Martin-Calvo A, Garcia-Perez E, Castillo J M, Calero S 2008 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **10** 7085
- [45] Yang Q Y, Zhong C L 2006 *Chem. Phys. Chem.* **7** 1417
- [46] Bastin L, Barcia P S, Hurtado E J, Silva J A C, Rodrigues A E, Chen B L 2008 *J. Phys. Chem. C* **112** 1575
- [47] Babarao R, Jiang J W 2009 *Energy Environ. Sci.* **2** 1088
- [48] Bae Y S, Farha O K, Spokoynny A M, Mirkin C A, Hupp J T, Snurr R Q 2008 *Chem. Commun.* 4135
- [49] Pires J, Bestilleiro M, Pinto M, Gil A 2008 *Sep. Purif. Technol.* **61** 161
- [50] Union Gas Limited-Natural Gas Composition <http://www.uniongas.com/aboutus/aboutng/composition.asp>

Molecular simulations of adsorption and separation of natural gas on zeolitic imidazolate frameworks

Guo Hai-Chao¹⁾ Shi Fan²⁾³⁾ Ma Zheng-Fei^{1)†} Zhou Zhi-Wen⁴⁾ Zhou Yi-Ran⁴⁾

1) (State Key Laboratory of Materials-Oriented Chemical Engineering, College of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China)

2) (URS Corporation, PO Box 618, South Park, PA, USA.)

3) (National Energy Technology Laboratory, U.S. D.O.E., 626 Cochran Mill Road, Pittsburgh, PA, USA.)

4) (Navi Health and Environment Technology, Pittsburgh, PA, USA.)

(Received 8 April 2013; revised manuscript received 9 May 2013)

Abstract

Grand canonical Monte Carlo simulations were employed to investigate the adsorption and separation of C₂H₆, CO₂ and CH₄ on two zeolitic imidazolate frameworks (ZIF-2 and ZIF-71). The adsorption isotherm and isosteric heat of pure gas, the separation performance of C₂H₆-CH₄, CO₂-CH₄ and C₂H₆-CO₂ binary mixtures and C₂H₆-CO₂-CH₄ ternary mixtures on two ZIFs were simulated and discussed. For single component gas adsorption at a low pressure, the adsorption amount depended on isosteric heat; at a high pressure, due to the limited pore volume, ZIFs preferably adsorbed smaller size gas molecules. For gas mixture separation, energetic effect dominated at low pressure, therefore, ZIFs selectively adsorbed gas component with strong interactions; packing effect usually played an important role at high pressures, consequently, smaller size component would be more entropically favorable. Results demonstrated that both ZIF-2 and ZIF-71 were of good separation performance for these three binary mixtures. For the ternary mixture separation, it was found that ZIF-2 could effectively separate C₂H₆ and CO₂ from CH₄ at 3000—4000 kPa and room temperature.

Keywords: grand canonical Monte Carlo, natural gas separation, zeolitic imidazolate framework

PACS: 68.43.-h, 87.10.Rt, 88.85.mf

DOI: 10.7498/aps.62.176802

† Corresponding author. E-mail: mazf@njut.edu.cn