

# 狭缝孔内水煤气变换反应平衡的蒙特卡罗模拟

彭璇

(北京化工大学信息科学与技术学院, 北京 100029)

**摘要:** 采用反应蒙特卡罗(RCMC)方法模拟了狭缝孔内水煤气变换反应的化学平衡。模拟中, CO 和 H<sub>2</sub> 描述成球形 LJ 分子, H<sub>2</sub>O 和 CO<sub>2</sub> 的分子势能分别采用 TIP4P 和 EPM2 模型计算。孔壁分子与 LJ 点位之间的相互作用采用 Steele 的 10-4-3 模型计算。采用经典热力学方法得到主体相的平衡组成, 并与 RCMC 的计算结果比较。两者的一致表明可以通过 RCMC 方法来计算预测狭缝孔内的化学平衡组成。进一步探讨了压力、温度、孔宽以及进料气摩尔组成等因素对孔内化学平衡的影响。计算表明, 尽管孔内 H<sub>2</sub> 摩尔分数低于主体相, 但是在压力为 1 MPa、温度 723.15 K、孔宽  $H = 3.652 \text{ nm}$  和进料水汽比  $n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{CO}) = 1/1$  条件下, 可以得到较大的孔内 H<sub>2</sub> 产量。

**关键词:** 狭缝孔; 水煤气变换; 反应蒙特卡罗; 化学平衡; 分子模拟

**中图分类号:** TQ013.1

## 引言

水煤气变换反应始源于氨合成反应工艺, 是指在水蒸汽存在的条件下, 将进料气中 13% ~ 40% 的一氧化碳化成二氧化碳, 产物二氧化碳通过碳酸钠来移除, 产物氢分子可以直接作为氨合成反应的原料。近年来, 对清洁能源的有效利用促进了该反应的一些新应用。比如, 采用膜反应器技术<sup>[1]</sup>可以使混和物气体通过膜时, H<sub>2</sub> 被提取出来, 推动反应向生成产物的方向移动, 从而更好地满足对氢能源的需求; 作为一种清洁而又高效的便携式能源, 如果微量的 CO 发现在质子交换膜燃料电池里, 电池里的 Pt 电极和电池性能将会遭受重大地破坏。水煤气变换反应正好可以将大大降低 CO 的含量, 从而保护好电池电极<sup>[2]</sup>; 此外, 使用三元催化剂来进行净化机动车辆的排放尾气时, 水煤气变换反应也作为其中的一个副反应出现<sup>[3]</sup>。

源于氨合成工艺的水煤气变换反应基于 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 和 Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 为催化剂的固定床反应器技术, 热量和质量传递往往限制了宏观反应速率<sup>[4]</sup>。而对于微观孔道反应器, 孔内存在许多小型的平行流动通道, 可以降低热源与热池之间的距离来加速热量和质量传递, 使得整个过程小型化而不致于牺牲

生产能力<sup>[4]</sup>。此外, 在固定床反应器中, 由于只有秒级的接触时间, 其反应动力学会减慢, 但是在微观孔道反应器里, 其接触时间达到毫秒级, 动力学会加快。为此, 不少研究者尝试将具有微孔结构的沸石催化剂应用在这个反应上<sup>[5-6]</sup>。

为了从微观分子水平上改进对化学反应平衡的机理理解, 更好地把握化学反应的本质特征, 国外研究者<sup>[7]</sup>根据化学平衡原理, 从统计力学推导出反应蒙特卡罗(Reactive Canonical Monte Carlo, RCMC)方法。对于沸石等孔道催化剂的催化反应过程, 其主体相和孔相之间既处于化学平衡, 又处于吸附相平衡, 而 RCMC 方法与 Gibbs 系综相结合时, 恰好可以处理这种情形。比如, Turner, Gubbins<sup>[8-9]</sup>和 Peng, Wang<sup>[10]</sup>等人采用 RCMC 方法对诸如狭缝孔、碳纳米管、MCM-41 和层柱等不同介孔材料内的氨合成反应平衡进行了模拟。考虑到金属催化剂往往负载在活性炭孔材料上, 而炭孔载体在分子模拟中通常采用狭缝孔模型表征, 本文将采用 RCMC 方法考察该反应在狭缝孔内的化学平衡。

## 1 模拟细节

### 1.1 势能模型

狭缝孔壁与流体分子之间的作用采用 Steele 提出的 10-4-3 模型来计算<sup>[10]</sup>, 流体分子之间的作用为 LJ 势和静电势之和。所有的相互作用参数由 Lorentz-Berthelot 混和规则得到。反应体系中, CO 和 H<sub>2</sub> 均由球形 LJ 分子<sup>[11]</sup>描述, H<sub>2</sub>O 和 CO<sub>2</sub> 分别

收稿日期: 2007-07-01

第一作者: 男, 1976 年生, 讲师, 博士

E-mail: pengxuan@mail.buct.edu.cn

采用 TIP4P<sup>[12]</sup>和 EPM2<sup>[13]</sup>模型计算。

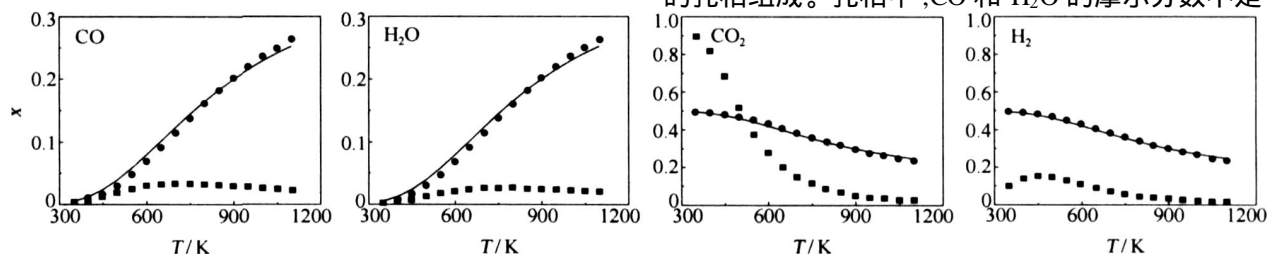
## 1.2 反应蒙特卡罗模拟细节

当与恒压 Gibbs 系综蒙特卡罗方法<sup>[14]</sup>结合时,RCMC 方法可以同时计算化学平衡和相平衡。

周期性边界条件在垂直于  $z$  轴的  $x$ - $y$  平面使用。模拟开始前,选取 4000 个分子根据进料水汽比来分配  $H_2O$  和  $CO$  分子数,并在主体相中按照面心立方(FCC)结构排列。随着模拟的进行,主体相中的粒子将遵循 Gibbs 系综的标准自动进入孔相。模拟中,每个状态产生  $3 \times 10^6$  个构型,为了保证系统达到平衡,最初的  $1 \times 10^6$  个构型被抛弃,而只对后面的  $2 \times 10^6$  个构型统计平均,从而获得所需的热力学性质。

## 1.3 热力学预测

对于发生在多孔材料内的化学反应,其孔内平衡组成的实验数据极难测量。为此,考虑到 RCMC 方法能够同时模拟主体相和孔相的化学平衡,则可以比较经典热力学预测与 RCMC 模拟这两种方法得到的主体相组成。在两者结果一致的基础上,采用 RCMC 方法进一步预测狭缝孔内的化学平衡组成。根据热力学预测方法,平衡常数可以表示成生成焓和绝对熵<sup>[15]</sup>之间的函数,而某一温度下的生成焓和绝对熵可表示成温度和恒压热容的函数<sup>[16]</sup>,因此可求出主体相中某一温度、压力、组成下的化学反应平衡组成。



$$p = 0.1 \text{ MPa}; H = 1.66 \text{ nm}; n(H_2O) : n(CO) = 1 : 1$$

—热力学预测; 主体相 RCMC 模型; 孔相 RCMC 模拟

图1 热力学预测与 RCMC 模拟的主体相摩尔分数比较

Fig. 1 Comparison of mole fractions of reactive species in the bulk phase obtained from thermodynamic predictions with those from RCMC simulation

主体相中随温度的单调上升,而是缓慢增高再随后下降;孔内  $CO_2$  的摩尔分数在 498.15 K 前高于主体相,此后低于后者;对于  $H_2$ ,尽管孔内摩尔分数低于主体相,但在 448.15 K 处出现最大值 0.16。综上所述,热力学预测与 RCMC 方法计算的主体相组成基本一致,能进一步用来预测孔内的化学平衡。

## 2 结果与讨论

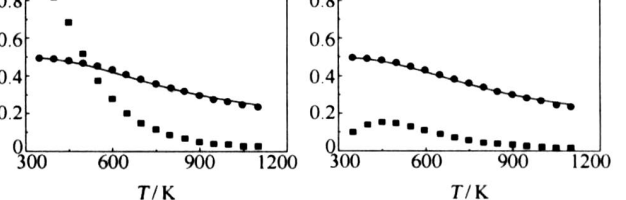
### 2.1 RCMC 模拟与热力学预测的比较

计算配分函数<sup>[17]</sup>时,电子配分函数  $q_e$  表示为

$$q_e = \exp[-\epsilon_0 / (kT)] \quad (1)$$

式中,基态电子能级  $\epsilon_0$  可近似成平衡离解能  $D_0$  的负数。由于缺乏  $D_0$  数据,故采用某一温度下反应热  $H_f^0$  近似替代  $D_0$  项。在 0.1 MPa、孔宽  $H = 1.66 \text{ nm}$  和进料摩尔比  $n(H_2O) : n(CO) = 1 : 1$  下,同时执行了热力学预测和 RCMC 模拟。初始计算发现两种方法得到的主体相组成略有偏差,原因之一是  $H_f^0$  对  $D_0$  近似替代。注意, $D_0$  的计算应该以绝对零度为基准,而热力学预测的反应热  $H_f^0$  均在 348 K 以上计算,因此根据反应热  $H_f^0$  随温度而减小的原则调整  $D_0$  数值,使两种方法的结果一致。

图 1 给出了  $D_0$  调整为 45.913 kJ/mol 时的模拟结果。由图 1 可知,除 948 K 以上  $CO$  和  $H_2O$  主体相组成的 RCMC 模拟略微高于热力学预测,在 348 ~ 1098 K 温度范围,两种方法的结果吻合很好,表明拟合出的  $D_0$  数值较为可靠。此外,主体相中反应物和产物的摩尔分数随温度的变化曲线完全一致,这是因为水煤气变换反应为等摩尔反应,并且进料摩尔比  $n(H_2O) : n(CO) = 1 : 1$ 。由于孔内空间限制效应和孔壁的作用,则观察到完全不同于主体相的孔相组成。孔相中, $CO$  和  $H_2O$  的摩尔分数不是



### 2.2 各因素对化学平衡的影响

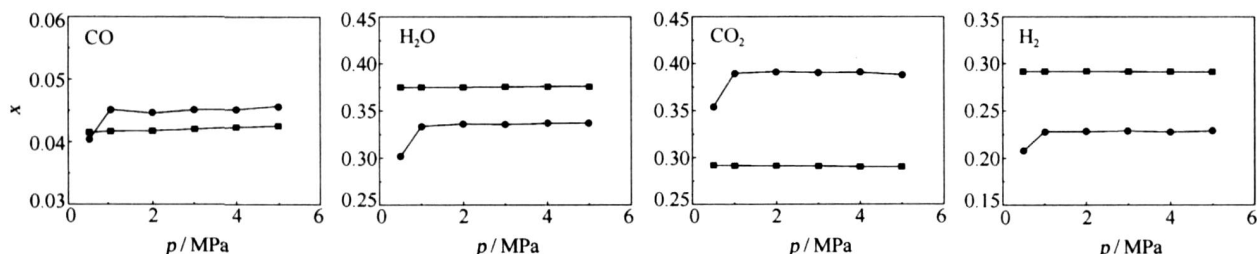
2.2.1 压力的影响 由热力学预测可知,在 453 ~ 553 K(低温变换)时,主体相中  $CO$  转化得比较完全。因此,选择高温变换作为模拟条件。然而,高温不利于反应物系在多孔介质中的物理吸附。模拟中也发现在常压高温条件下,计算出的孔内吸附流体

分子数少至数个。为了强调孔内限制效应对流体分子的影响,模拟时提高压力以增加孔内流体分子数密度。图 2 给出了在 773.15 K、孔宽  $H = 1.992$  nm 和进料摩尔比  $n(\text{H}_2\text{O}) : n(\text{CO}) = 2 : 1$  条件下,压力对两相中化学平衡的影响。

由图 2 知,主体相中的各组分平衡组成呈水平直线,这是因为水煤气反应前后分子数不变,压力不会影响主体相的反应平衡。然而,孔内平衡组成变化与主体相不尽相同:当压力小于 1 MPa 时,孔内的

各组分摩尔分数随着压力而增加;一旦压力高于 1 MPa,其摩尔分数不再增加,趋于平缓。此外,CO 和  $\text{CO}_2$  的孔内摩尔分数高于主体相,而  $\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{H}_2$  则相反,这是不同物系的分子尺寸以及与孔壁之间的相互作用不同所致。因此,推荐压力为 1 MPa 下操作,可以获得较高的孔内  $\text{H}_2$  产量。

**2.2.2 温度的影响** 图 3 给出了 1 MPa、孔宽  $H = 1.992$  nm 和进料摩尔比  $n(\text{H}_2\text{O}) : n(\text{CO}) = 2 : 1$  条件下,温度对孔内化学平衡的影响。

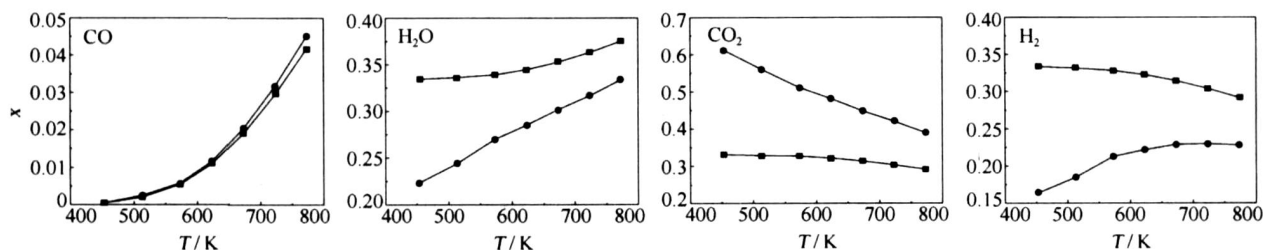


$T = 773.15$  K;  $H = 1.992$  nm;  $n(\text{H}_2\text{O}) : n(\text{CO}) = 2 : 1$

RCMC 模拟: — 主体相; - - 孔相

图 2 压力对化学平衡的影响

Fig. 2 Effect of pressure on chemical equilibrium



$p = 0.1$  MPa;  $H = 1.992$  nm;  $n(\text{H}_2\text{O}) : n(\text{CO}) = 2 : 1$

RCMC 模拟: — 主体相; - - 孔相

图 3 温度对反应物系的摩尔分数的影响

Fig. 3 Effect of temperature on the mole fraction of reactive species in slit pores

图 3 中,主体相中 CO 和  $\text{H}_2\text{O}$  摩尔分数随着温度而增加, $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2$  变化则相反。从热力学角度考虑,水煤气变换反应可逆放热,高温不利于反应向生成氢的方向移动。可见,RCMC 模拟结果验证了经典热力学观点。对于孔相,发现 CO 摩尔分数略高于主体相; $\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{CO}_2$  摩尔分数分别低于和高于主体相,但是两者随温度的变化趋势快于后者;与前三组分不同,孔内  $\text{H}_2$  摩尔分数不是主体相中的单调减少,而是随着温度而增加,在 723.15 K 处达到最大值 0.23,再缓慢下降。因此,在较高温度 723.15 K 条件下,孔内的  $\text{H}_2$  收率更大。

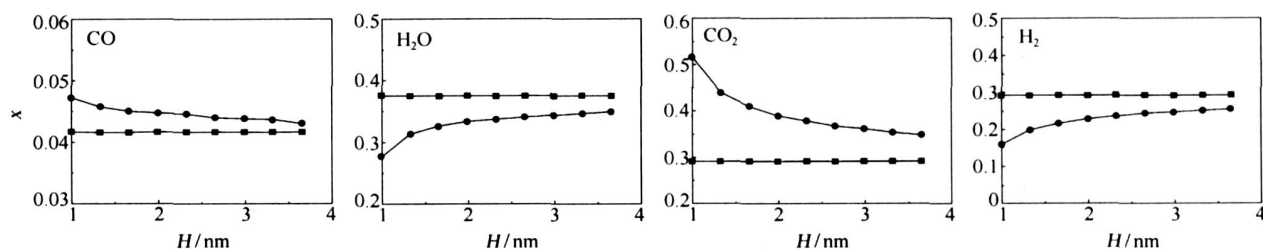
**2.2.3 孔宽的影响** 图 4 给出了 1 MPa、773.15 K、进料摩尔比  $n(\text{H}_2\text{O}) : n(\text{CO}) = 2 : 1$  条件下,孔宽

对孔内化学平衡的影响。

从图 4 看出,主体相的摩尔组成与孔介质无关,即不随孔宽变化。然而,孔内 CO 和  $\text{CO}_2$  的摩尔分数均高于主体相组成,并随着孔宽的增加而减小,并逐渐趋近于后者;对于  $\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{H}_2$ ,其变化相反。此外,孔宽越大,孔内所有组分的摩尔组成均趋近于主体相组成,这是因为孔壁与流体分子之间的相互作用随着孔宽增加而逐渐减弱。综上所述,发现孔宽较大时,有利于孔内  $\text{H}_2$  的生成。

**2.2.4 进料气中  $n(\text{H}_2\text{O}) : n(\text{CO})$  摩尔比的影响**

为了考察水汽比对孔内反应平衡的影响,在 1 MPa、773.15 K 和孔宽  $H = 3.652$  nm 条件下进行了模拟计算,其结果如图 5 所示。

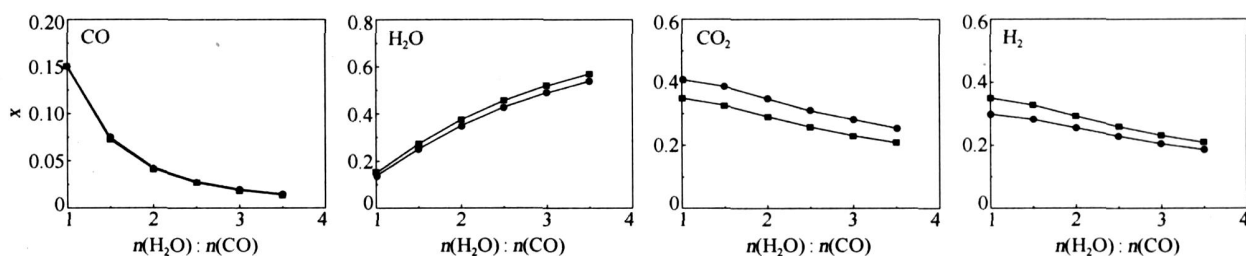


$p = 1 \text{ MPa}$ ;  $H = 773.15 \text{ K}$ ;  $n(\text{H}_2\text{O}) : n(\text{CO}) = 2 : 1$ ;

RCMC 模拟: —主体相; —孔相

图 4 孔宽对反应物系的摩尔分数的影响

Fig. 4 Effect of pore width on the mole fraction of reactive species in slit pores



$p = 1 \text{ MPa}$ ;  $T = 773.15 \text{ K}$ ;  $H = 3.652 \text{ nm}$

RCMC 模拟: —主体相; —孔相

图 5 进料摩尔比对反应物系的摩尔分数的影响

Fig. 5 Effect of feed molar ratio of  $n(\text{H}_2\text{O}) : n(\text{CO})$  on the mole fraction of reactive species in slit pores

由图 5 可知,两相中的各组分平衡组成变化趋势相同。除了  $\text{H}_2\text{O}$  摩尔分数随着水汽比而增加外,其余三者都随着水汽比的增加而下降。此外, $\text{CO}$  和  $\text{H}_2\text{O}$  在两相中的摩尔分数非常接近,但孔相中  $\text{CO}_2$  摩尔分数高于主体相,而对于  $\text{H}_2$ ,则反之。可见,无论是孔相,还是主体相,两者的  $\text{H}_2$  产量在低水汽比时均更高。

### 3 结论

对狭缝孔中水煤气变换反应平衡进行 RCMC 模拟和经典热力学预测,并采用 RCMC 方法预测了压力、温度、孔宽以及水汽比等因素对狭缝孔内反应平衡的影响。计算表明,孔内  $\text{H}_2$  摩尔分数低于主体相,但在  $1 \text{ MPa}$ 、较高温度  $723.15 \text{ K}$ 、较大孔宽  $H = 3.652 \text{ nm}$  和较低水汽比  $n(\text{H}_2\text{O}) : n(\text{CO}) = 1 : 1$  的条件下,可获得较大的孔内  $\text{H}_2$  产量。

### 参考文献:

[1] BASILE A, DRIOLI E, SANTILLA F, et al. A study on catalytic membrane reactors for water gas shift reaction[J]. Gas Separation and Purification, 1996, 10(1): 53 - 61.

[2] TANAKA Y, UTAKA T, KIKUCHI R, et al. Water gas shift reaction over Cu-based mixed oxides for CO removal from the reformed fuels[J]. Applied Catalysis A: General, 2003, 242:287 - 295.

[3] de SOUZA T R O, de OLIVEIRA BRITO S M, ANDRADE H M C. Zeolite catalysts for the water gas shift reaction[J]. Applied Catalysis A: General, 1999, 178: 7 - 15.

[4] TONKOVICH A Y, ZILKA J L, LAMONT M J, et al. Microchannel reactors for fuel processing applications. I. Water gas shift reactor[J]. Chemical Engineering Science, 1999, 54:2947 - 2951.

[5] GORMLEY R J, RAO V U S, ANDERSON R R, et al. Secondary reactions on metal-zeolite catalysts used in synthesis gas conversion[J]. Journal of Catalysis, 1988, 113:193 - 205.

[6] IWAMOTO M, HASUWA T, FURUKAWA H, et al. Water gas shift reaction catalyzed by metal ion-exchanged zeolites[J]. Journal of Catalysis, 1983, 79:291 - 297.

[7] JOHNSON J K. Reactive Canonical Monte Carlo[J]. Advances in Chemical Physics, 1999, 105:461 - 481.

[8] TURNER C H, JOHNSON J K, GUBBINS K E. Effect of Confinement on Chemical Reaction Equilibria: The Reactions  $2\text{NO} = (\text{NO})_2$  and  $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 = 2\text{NH}_3$ [J]. Jour-

- nal of Chemical Physics, 2001, 114(4):1851 - 1859.
- [9] TURNER C H, PIKUNIC J, GUBBINS K E. Influence of chemical and physical surface heterogeneity on chemical reaction equilibria in carbon micropores [J]. Molecular Physics, 2001, 99(24):1991 - 2001.
- [10] PENG Xuan, WANG Wenchuan, HUANG Shiping. Monte Carlo simulation for chemical reaction equilibrium of ammonia synthesis in MCM-41 pores and pillared clays [J]. Fluid Phase Equilibria, 2005, 231:138 - 149.
- [11] GU Chong, GAO Guanghua, YU Yangxin, et al. Simulation for separation of hydrogen and carbon monoxide by adsorption on single-walled carbon nanotubes [J]. Fluid Phase Equilibria, 2002, 194 - 197:297 - 307.
- [12] ERRINGTON J R, KIYOHARA K, GUBBINS K E, et al. Monte Carlo simulation of high-pressure phase equilibria in aqueous systems [J]. Fluid Phase Equilibria, 1998, 150 - 151:33 - 40.
- [13] HARRIS J G, YUNG K H. Carbon Dioxide's Liquid-Vapor Coexistence Curve and Critical Properties As Predicted by a Simple Molecular Model [J]. J Phys Chem, 1995, 99:12021 - 12024.
- [14] MCGROTH S C, GUBBINS K E. Constant pressure Gibbs ensemble Monte Carlo simulations of adsorption into narrow pores [J]. Molecular Physics, 1999, 97(8):955 - 965.
- [15] CENGEL Y A, BOLES M A. 热力学原理及工程技术应用[M]. 4 版. 北京:清华大学出版社, 2002.
- [16] SMITH J M, van NESS H C, ABBOTT M M. Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics[M]. 6 版. 北京:化学工业出版社, 2002.
- [17] 赵成大, 梁春余. 统计热力学导论[M]. 吉林:吉林人民出版社, 1983.

## Monte Carlo simulation of the equilibrium of the water gas shift reaction in slit pores

PENG Xuan

(College of Information Science and Technology, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

**Abstract:** The equilibrium of the water gas shift reaction in slit pores has been simulated by the Reactive Canonical Monte Carlo (RCMC) method. In our simulations, CO and H<sub>2</sub> are both described as spherical Lennard-Jones molecules, whilst H<sub>2</sub>O and CO<sub>2</sub> are described by the TIP4P and EPM2 models respectively, and the Steele 10-4-3 potential is used to represent the interaction between a Lennard-Jones site and a solid wall. The close agreement of chemical equilibrium compositions in the bulk phase obtained by the RCMC method with those from thermodynamic prediction suggests that the RCMC method can be used to predict the chemical compositions in the pore region. The effects of different factors such as pressure, temperature, pore width and feed molar ratio on the chemical equilibria occurring inside the pores are discussed in detail. Our calculations demonstrate that a high yield of H<sub>2</sub> can be obtained in the pore region under the following conditions: 1 MPa, 723.15 K, pore width  $H = 3.652$  nm and feed molar ratio of  $n(\text{H}_2\text{O}) : n(\text{CO}) = 1 : 1$ ; the yield is lower than that in the bulk phase however.

**Key words:** slit pore; water gas shift; Reactive Canonical Monte Carlo; chemical equilibrium; molecular simulation