

高硅沸石中二元物系表面扩散系数的预测

张 舟 刘 辉*

(北京化工大学可控化学反应科学与技术基础教育部重点实验室, 北京 100029)

摘 要: 用动力学蒙特卡罗 (Kinetic Monte Carlo, KMC) 方法模拟客体分子单组分及双组分混合物在高硅沸石 (Silicalite) 分子筛中的扩散, 与分子动力学 (Molecular Dynamics, MD) 方法的模拟结果及 Maxwell-Stefan (M-S) 方程计算对比说明 KMC 方法的合理性, 而由真实的体系性质获得正确的跳跃频率值及合适的晶格模型是获得正确计算结果的关键, 且一旦由单组分研究获得正确的跳跃频率值及晶格模型, 便可直接移用至多组分体系的 KMC 模拟中。

关键词: 动力学蒙特卡罗 (KMC); 高硅沸石; 单组分及双组分混合物; 扩散

中图分类号: O647.3

引言

沸石分子筛因其独特的孔道结构和较好的热稳定性, 在化学工业和石油工业中广泛用作催化剂、催化剂载体、吸附剂、离子交换剂等。对客体分子在沸石中扩散的研究方法目前有实验测量、理论方法和分子模拟三类。基于分子力场、模拟算法和计算机硬件的发展而发展起来的计算机分子模拟是进行分子水平研究的一个重要方法, 近年来, 该方法被广泛应用于客体分子在沸石分子筛中的平衡热力学及动力学性质的研究中^[1-6]。其中, 蒙特卡罗模拟方法 (Monte Carlo, MC) 多用以模拟平衡性质, 而动力学性质的研究则多采用分子动力学模拟方法 (Molecular Dynamics, MD)。在模拟大分子在沸石分子筛中的动力学行为时, 因该事件为一个需要越势垒的稀有事件, 这样, 跟踪分子真实运动的 MD 模拟将需要很长的模拟时间, 在分子大到一定程度时, 时间对计算机而言无法承受。于是, 对于这样的情况, 转而求助于 MC 模拟, 即动力学蒙特卡罗 (Kinetic Monte Carlo, KMC) 方法。文献 [1, 3, 5] 中使用 KMC 方法计算客体分子在沸石分子筛中的扩散时对于跳跃频率及简化晶格结构的选取不够合理, 特别是在双组分的扩散中, 为了简便, 往往对两种组分均选取同一晶格结构, 本文将证明这是不合理的。

从工程实用而言希望寻求适宜的解析关系。Maxwell-Stefan (M-S) 理论是目前应用最为广泛的^[7], M-S 方程中涉及的扩散系数本身是覆盖率的函数, 是 M-S 方法应用的基础, 已有很多作者围绕 M-S 方程进行了 M-S 扩散系数与覆盖率关系式的研究^[5, 8-9]。但是, M-S 扩散系数与覆盖率的关系预测是目前仍没有解决的问题。本文选取客体分子四氟甲烷 (CF₄)、甲烷 (CH₄)、2-甲基己烷 (2-MH)、正丁烷及异丁烷的单组分体系及甲烷与四氟甲烷、甲烷与正丁烷及四氟甲烷与正丁烷的二组分混合物体系在高硅沸石中的扩散作为研究对象, 考察 MS 扩散系数与覆盖率的关系, 表明了由真实的体系性质获得正确的跳跃频率值及合适的晶格模型是获得正确计算结果的关键。

1 模拟方法

1.1 晶格结构的选取

高硅沸石 (silicalite) 分子筛有二维的孔道系统, 平行于 *a* 轴方向的十圆环孔道呈 S 型弯曲, 其拐角约为 150° 左右, 孔径为 0.54 nm × 0.56 nm。平行于 *c* 轴方向的十员环孔道呈直线型, 椭圆形的孔径为 0.51 nm × 0.55 nm。根据上述物质在高硅沸石这两类孔道中的吸附情况, 得到 KMC 计算所需的简化晶格结构如图 1 所示: 对于甲烷及 2-甲基己烷 (2MH) 本文选取了与文献相同的晶格结构; 对于四氟甲烷, 本文选取了与文献不同的晶格结构; 正丁烷、异丁烷的晶格结构文献中并未给出, 本文根据其吸附情况^[3]选取了与四氟甲烷相同的结构。

收稿日期: 2004-10-10

基金项目: 教育部科学技术研究重点项目 (02017)

第一作者: 女, 1980 年生, 硕士生

*通讯联系人

E-mail: zhangzhou80@163.com

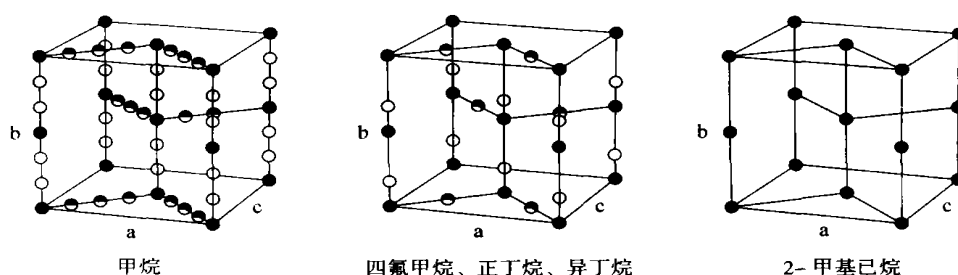


图1 KMC 模拟用的简化晶格模型(晶格参数: $a = 2.01 \text{ nm}(x)$, $b = 1.99 \text{ nm}(y)$, $c = 1.34 \text{ nm}(z)$)

Fig. 1 Simplified lattice used for KMC simulation

1.2 跳跃频率的选取

分子在高硅沸石的直通道和 Z 型通道两类孔道中会有不同的跳跃频率, 分别以 k_{str} 及 k_{zz} 表示。且有

$$k = k \exp(-E/RT) \quad (1)$$

其中, k 可为 k_{str} 或 k_{zz} , k 为温度趋于无穷大时的跳跃频率值, E 为活化能。另外, 对于异丁烷, 因其更易于吸附于两类孔道的交叉点处, 故离开交叉点跳跃至通道内(int to str/zz)及离开通道跳跃至交叉点内(str/zz to int)的频率并不相同。文献[2]中 CH_4 及 CF_4 的跳跃频率值均为根据 MD 模拟的扩散系数值选取的, 2-MH 的跳跃频率值则由过渡态理论计算而得。本文选取的跳跃频率值如表 1, 2 所示, 对于甲烷及四氟甲烷根据 MD 模拟结果对文献中的值作了适当调整, 异丁烷及 2-甲基己烷则与文献[8]相同。

表1 甲烷、四氟甲烷在高硅沸石中的跳跃频率

Table 1 Jump frequency of methane and perfluoromethane in silicalite

物质	$k_{\text{st}} \times 10^{-11}$ / s^{-1}	$k_{\text{zz}} \times 10^{-11}$ / s^{-1}	E / (J/mol)
CH_4	21.000	18.000	3782
CF_4	2.166	1.366	4000

表2 300 K 时 2-甲基己烷、正丁烷、异丁烷在高硅沸石中的跳跃频率

Table 2 Jump frequency of 2-methylhexane, n-butane and isobutane in silicalite at 300 K s^{-1}

物质	$k_{\text{str to int}} \times 10^{-11}$	$k_{\text{int to str}} \times 10^{-11}$	$k_{\text{zz to int}} \times 10^{-11}$	$k_{\text{int to zz}} \times 10^{-11}$
2-MH	0.000014	0.000014	0.000005	0.000005
正丁烷	5.052	5.052	3.232	3.232
异丁烷	1.05	0.00017	0.40	0.000068

1.3 统计量计算

确定晶格结构及跳跃频率之后, 在每个 MC 循

环按当前构型设定一个各粒子向周围吸附位跳跃的进程单, 客体分子的每一步的跳跃频率可能为 k_{str} (在直通道中运动时)、 k_{zz} (在 Z 通道中运动时) 或零 (目标吸附位不为空时)。用 1, 2, 3, 4 分别代表沸石中上下左右四个方向, 则向各个方向跳跃的频率为

$$k(j) = \frac{N_{\text{par}}}{i=1} k(i, j) \quad (j=1, 2, 3, 4) \quad (2)$$

总跳跃频率为

$$k_{\text{total}} = \frac{4}{j=1} \frac{N_{\text{par}}}{i=1} k(i, j) = \frac{4}{i=1} k(j) \quad (3)$$

其中, N_{par} 为粒子数。设置完跳跃进程单后以频率 $k(j)/k_{\text{total}}$ 选择一个跳动方向 j , 再以频率 $k(i, j)/N$ 选择一个跳动的粒子, 同时, 计算平均消耗时间, 它是总速率常数的倒数, 即

$$\tau^{-1} = k_{\text{total}} \quad (4)$$

并由泊松分布得到真实时间并用以求取各统计量

$$t = -\ln(u) \quad (5)$$

其中, u 为 $(0, 1]$ 上的伪随机数。

采用 NVT 系统, 选取 $5 \times 5 \times 5$ 个晶胞为模拟单元, 并使用周期性边界条件以消除边界效应。模拟时, 先使得体系达平衡之后再统计得到各性质。

自扩散系数 D^* 在 x , y , z 方向的分量为

$$D^* = \lim_t D^*(t) = \lim_t \frac{1}{t} r^2(t) \quad (6)$$

式中, $\bar{}$ 表示系综平均, 也表示时间平均; r 是粒子位移, $\bar{}$ 是代表 x , y , z 方向。自扩散系数则为

$$D^* = \frac{1}{3} (D_x^* + D_y^* + D_z^*) \quad (7)$$

热力学校正因子由模拟单元中一个元胞内粒子的涨落算得^[10]

$$= \frac{n}{n^2 - n^2} \times \quad (8)$$

其中, n 、 n^2 分别为该元胞中粒子数及粒子数平

方的系综平均， 为校正因数

$$= \frac{N_s}{N_s + N_s}$$

(9)

N_s 及 N_s 分别为统计粒子涨落区域内及该区域外的
吸附点位,图 1 中的晶格中, $\alpha = 0.992$ 。

M-S 扩散系数为^[9]

$$D = \frac{1}{6 N_{\text{par}}} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{t} \left\langle \left(\sum_{i=1}^{N_{\text{par}}} (r_i(t) - r_i(0)) \right)^2 \right\rangle$$

(10)

Fick 扩散系数 D 便可由 M-S 方程获得^[7]

$$D = D$$

(11)

本文在 KMC 方法的算法中,相对于文献[4,8]
有如下改进:在选取成功跳跃事件时,采用先选取一个
运动方向再在该方向上选取一个粒子的方法,与
文献[4,8]中同时选取粒子及其方向的算法相比,该
法符合细致平衡的同时可较省时;另外,本文计算热

力学因子时加上一校正因数,与文献未加此校正因
数相比较为合理。

2 结果及讨论

2.1 单组分情形

本文 2-MH 的跳跃频率值取自 B. Smit 等人^[2]
过渡态理论加上 CBMC 模拟计算的结果,是较为客
观的,并由对其吸附情况的研究^[3]可知,2MH 在
MFI 中仅吸附在交叉点处,其饱和覆盖量(单位元
胞中的分子数 N)为 4,所以图 1 所示其网格结构也
较合理。因此,若 KMC 方法是稳定的,则应计算得
到与文献一致的结果,计算结果如图 2 所示。由图
2 可见,本工作计算结果与参考文献[4]计算结果一
致性很好,这充分证明了 KMC 方法稳定性。对
CH₄ 的计算也与 MD 模拟结果一致,这是 KMC 方法
模拟计算各文献所取晶格结构及跳跃频率值均较合
理且较一致的必然结果(限于篇幅,此处略去图示)。

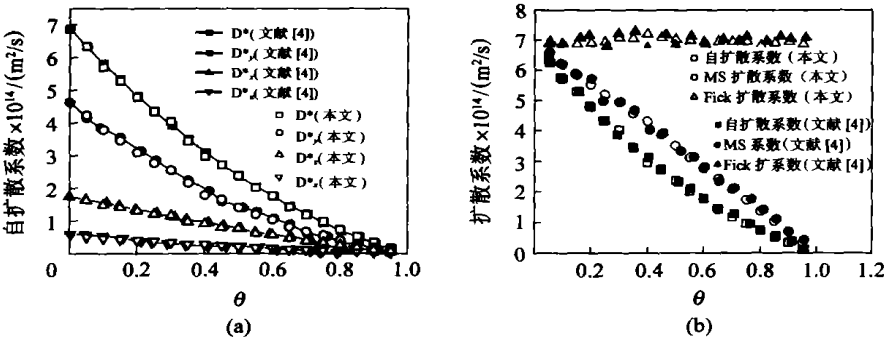


图 2 300 K 时 2-甲基己烷在高硅沸石中扩散行为的 KMC 模拟结果

Fig. 2 KMC simulation results of diffusion of 2-methylhexane in silicalite at 300 K

CF₄ 计算结果如图 3 所示。可见,采用本文选
取的晶格结构、跳跃频率值可取得与 MD 模拟一致
的结果,由此看可证明本文的选取是合理的。正丁

烷和异丁烯的计算结果如图 4,5 所示。可见异丁烷
因为支链而更易于吸附在交叉点上从而扩散行为与
正丁烷有较大的差异。

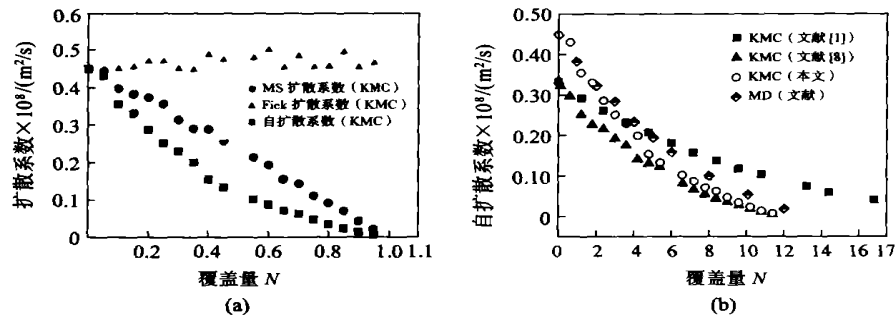


图 3 300 K 时四氟甲烷在高硅沸石中扩散行为的 KMC 模拟结果

Fig. 3 KMC simulation results of diffusion of perfluoromethane in silicalite at 300 K

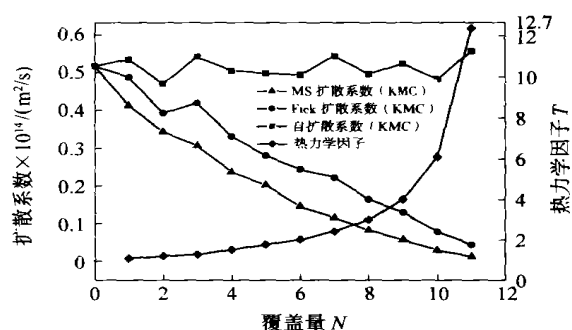


图 4 300 K 时正丁烷在高硅沸石中扩散行为的 KMC 模拟结果

Fig. 4 KMC simulation results of diffusion of n-butane in silicalite at 300 K

2.2 双组分情形

同样采取前述晶格结构和跳跃频率值计算 CH_4 - CF_4 二元混合物在 Silicalite 中的扩散情况, 得到图 6 所示结果。由图 6 可以看出, 合理的晶格结构及跳跃频率的选取, 获得了比文献[1]好很多的结果。并由其与 MD 模拟结果的一致性可以证明, 一旦从单组分扩散计算取得准确的跳跃频率值及合理的晶格模型, 便可直接将其移用至双组分的计算中取得正确计算结果。这一点也可从理论上给予解

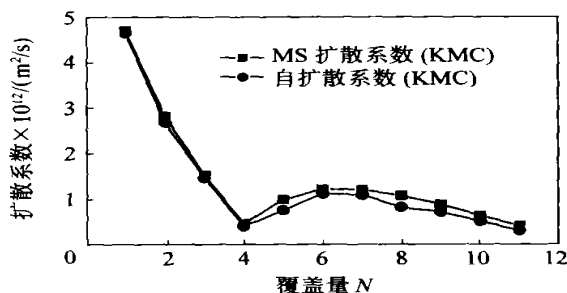


图 5 300 K 时异丁烷在高硅沸石中扩散行为的 KMC 模拟结果

Fig. 5 KMC simulation results of diffusion of isobutane in silicalite at 300 K

释, 单组分扩散零覆盖情况下获得客体分子和沸石骨架的相互作用与双组分扩散零覆盖率的情况下客体分子与沸石骨架的相互作用是无差别的, 而跳跃频率值及吸附位点情况反映的正是这种相互作用, 故而这种移用是完全合理的。同理可推知, 单组分扩散计算取得准确的跳跃频率值及合理的晶格模型同样可用于多组分扩散的 KMC 计算中。进一步计算甲烷与正丁烷及四氟甲烷与正丁烷的双组分体系在高硅沸石中的扩散, 结果如图 7、图 8 所示, 同样取得了预期结果。

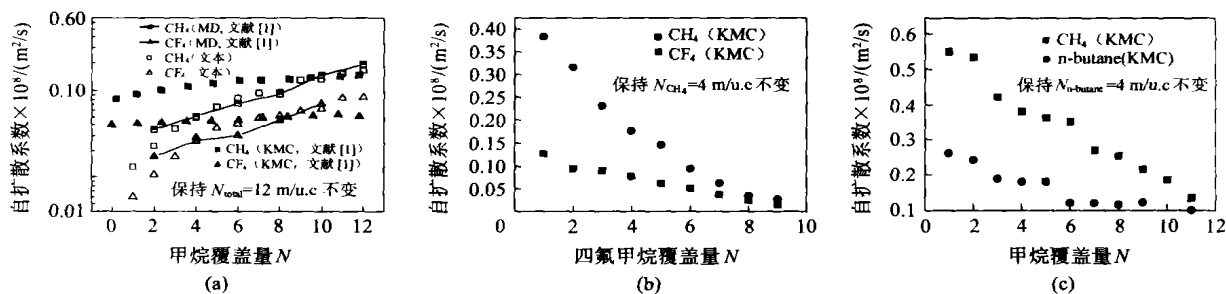


图 6 200 K 时甲烷与四氟甲烷双组分混合物在高硅沸石中扩散行为的 KMC 模拟结果

Fig. 6 KMC simulation results of diffusion of methane and perfluoromethane mixture in silicalite at 200 K

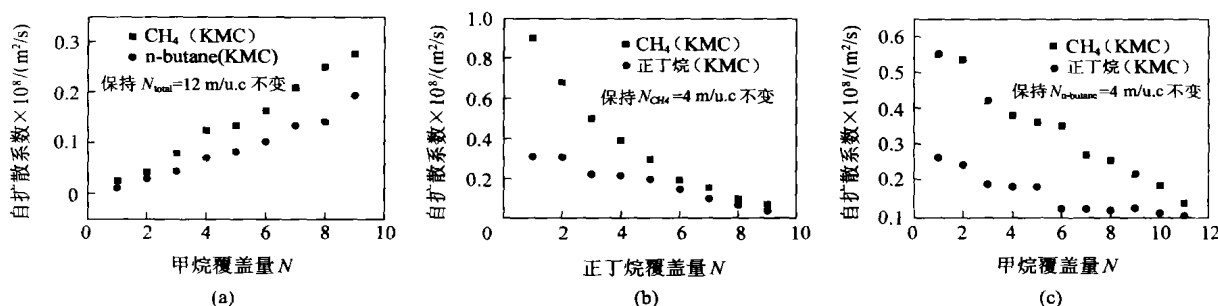


图 7 300 K 时甲烷与正丁烷双组分混合物在高硅沸石中扩散行为的 KMC 模拟结果

Fig. 7 KMC simulation results of diffusion of methane and n-butane mixture in silicalite at 300 K

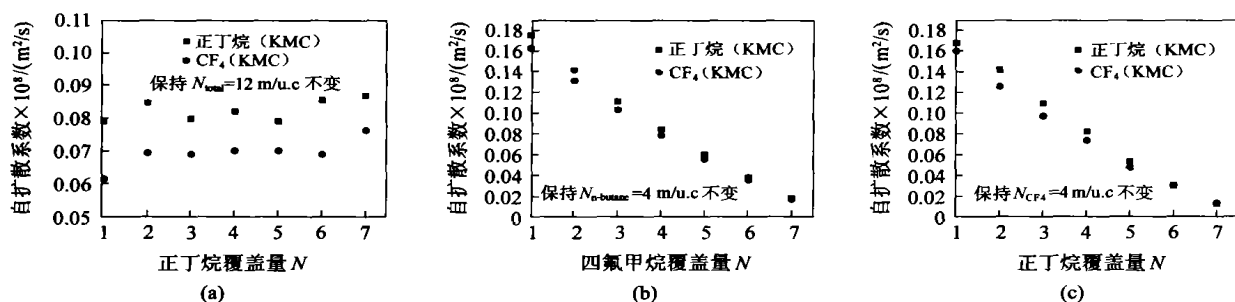


图 8 300 K 时甲烷与异丁烷双组分混合物在高硅沸石中扩散行为的 KMC 模拟结果

Fig. 8 KMC simulation results of diffusion of methane and isobutane mixture in silicalite at 300 K

3 结论

用 KMC 方法模拟了四氟甲烷 (CF_4)、甲烷 (CH_4)、2-甲基己烷 (2-MH)、正丁烷及异丁烷的单组分体系;甲烷与四氟甲烷、甲烷与正丁烷及四氟甲烷与正丁烷的双组分体系在高硅沸石中的扩散行为,通过对自扩散系数、Fick 扩散系数及 MS 扩散系数及热力学因子等的计算结果与 MD 方法计算结果、其它文献 KMC 方法的计算结果对比,结果表明,由 KMC 方法取得正确计算结果是在有以下两个前提条件的基础上的:第一,由真实的体系性质根据实验、过渡态理论或约束动力学方法计算而得到正确的跳跃频率值;第二,根据真实的沸石晶格结构及客体分子在其中吸附情况而简化得的合理的晶格模型。文献中对以上两个条件的不够严格的选取尽管在单组分的计算时,能取得可接受的结果,但对双组分的计算则产生了很大的误差,是不合理的。而一旦从单组分计算取得准确的跳跃频率值及合理的晶格模型,便可直接将之移用至双组分及多组分的计算中,这必将为预测扩散系数带来很大的方便。但目前仅有较少体系的跳跃频率值有较严格的计算结果,所以这是能将 KMC 方法用于各种体系的难点所在。

符 号 说 明

a, b, c ——沸石晶格参数, nm
 D ——Fick 扩散系数, m^2/s
 D ——MS 扩散系数, m^2/s
 E ——活化能, J/mol
 k ——跳跃频率, $1/\text{s}$
 n ——一个元胞内粒子数
 N_{par} ——用于模拟的粒子数
 N_s ——吸附位点数

R ——气体常数 ($8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)

T ——绝对温度, K

t ——跳跃耗费真实时间, s

u —— $\{0, 1\}$ 上伪随机数

希腊字母

——跳跃耗费平均时间, s

——客体分子在沸石内的覆盖率

——客体分子在沸石内的覆盖量, N

——热力学因子

上下标

——趋于无穷大

Sat ——饱和

* ——自扩散

Int ——交叉点

Str ——直通道

zz ——Z 型通道

total ——总数

x, y, z —— x, y, z 方向

参 考 文 献

- [1] Paschek D, Krishna R. Diffusion of binary mixtures in zeolites: Kinetic monte carlo vs molecular dynamics simulations[J]. *Langmuir*, 2001, 17(1): 247 - 254
- [2] Berend Smit, Daniel L J C Loyens, Guy L M M Verbist, et al. Simulation of adsorption and diffusion of hydrocarbons in zeolites[J]. *Faraday Discuss*, 1997, 106: 93 - 104
- [3] Vlught T J H, Krishna R, Smit B. Molecular simulations of adsorption isotherms for linear and branched alkanes and their mixtures in silicalite[J]. *J Phys Chem B*, 1999, 103(7): 1102 - 1118
- [4] Paschek D, Krishna R. Monte carlo simulation of self and transport diffusivities of 2-methylhexane in silicalite[J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2000(2): 2389 - 2394
- [5] Krishna R. Diffusion of binary mixtures in zeolites: molecular dynamics simulations versus maxwell-stefan

- theory[J]. Chemical Physics Letters, 2000, 326: 477 - 484
- [6] Maginn E J, Bell A T, Theodorou D N. Transport diffusivity of methane in silicalite from equilibrium and nonequilibrium simulations[J]. J Phys Chem, 1993, 97: 4173 - 4181
- [7] Krishna R. Problems and pitfalls in the use of the fick formulation for intraparticle diffusion[J]. Chem Eng Sci, 1993, 48(5): 845 - 861
- [8] Krishna R, Paschek D. Verification of the maxwell-stefan theory for tracer diffusion in zeolites[J]. Chem Eng J, 2002, 85: 7 - 15
- [9] Uebing C, Pereyra V, Zgrablich G. Diffusion of interacting lattice gases on heterogeneous surface with simple topographies[J]. Surf Sci, 1996, 366: 185 - 192

Prediction of binary diffusivities in MFI zeolite

ZHANG Zhou LIU Hui

(The Key Lab of Science and Technology of Controllable Chemical Reactions, Ministry of Education Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: The present paper reports kinetic Monte Carlo (KMC) simulations of diffusion of single component and binary components in silicalite. Comparing the results with Molecular Dynamics (MD) simulation results and Maxwell-Stefan (M-S) formulation, it is demonstrated that the predictability of KMC is sensitive to the jump frequency and the reasonable simplified zeolite lattice. If the right jump frequency and the reasonable simplified zeolite lattice are obtained for single component, they can be directly used in simulation of a multicomponent system.

Key words: kinetic monte carlo (KMC); silicalite; single component and binary components; diffusion

(责任编辑 云志学)

下期预告

钼系络离子 $[\text{O}\{\text{MoO}(\text{O}_2)_2\}_2]^{2-}$ 插层锌铝水滑石的研究

基于固态高聚物电解质一氧化碳传感器研究

高铁酸钾降解农药敌敌畏及其残留检测方法的研究

苯并咪唑类化合物作为碳钢缓蚀剂的研究

可商业化催化剂 - Cu/ - Al_2O_3 的制备和活性研究

取代基效应对烯丙胺型苯并噁嗪及其树脂的影响

纳米改性氢氧化铝(CGATH)表面处理工艺对纳米 CGATH/ PA6 复合材料力学性能的影响

CAN 总线通信系统的仿真

地震监测网络传感器系统的设计及其通信协议的实现

SCADA 系统中的低层通讯研究

流向变换反应器高维模型的数值模拟

二甲基二烯丙基氯化铵/ 丙烯酰胺共聚物的合成研究

油田钻井废水的物化组合处理技术研究

大型气液固循环流化床中相含率分布研究

冯林胜等

马丽景等

阳如春等

沈建等

刘慷等

曹宏伟等

段国萍等

付秀霞等

吴刚等

郭强等

卢洪涛等

赵松梅等

李秀金等

徐建伟等