

分子筛中苯分子扩散行为的 KMC 模拟

张瑜 张舟 刘辉* 陈标华

(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: 采用动力学 Monte Carlo (KMC) 方法模拟研究了苯分子在 分子筛中的扩散行为, 并将计算结果与描述多孔介质中表面扩散的 Maxwell-Stefan (M-S) 方程进行比较。在模拟过程中, 通过引入反映扩散分子间相互作用的参数, 计及扩散过程中被吸附分子之间的作用力, 得到较常规的 KMC 方法更为准确的结果。结果表明: M-S 方程可以很好地描述 分子筛中苯分子的扩散, 尤其对于 M-S 扩散系数, 由于 KMC 模拟和 M-S 方程均考虑了分子间的相互作用, 因此模拟结果与理论结果符合良好, 给出了具体的苯分子在 分子筛中扩散的相应相互作用参数值, 初步揭示了大孔道分子筛中被吸附分子间相互作用的特征。

关键词: 分子筛; 扩散系数; Maxwell-Stefan 方程; 动力学蒙特卡罗 (KMC)

中图分类号: O414.2

引言

沸石是唯一具有三维十二元环孔道结构的大孔高硅沸石, 具有良好的热和水热稳定性、适度的酸性和酸稳定性及疏水性, 故用于催化烃类裂解、异构化、烷烃芳构化、烷基化以及烷基转移等反应时不易结焦、使用寿命长, 具有优异的催化性能。无疑, 预测其晶内扩散系数进而定量描述晶内传质, 是合理设计催化反应器或吸附器及渗透膜等沸石设备的基础, 具有重要实际意义。目前, 虽然有关沸石晶内吸附和扩散的实验、理论和模拟研究已有大量报道^[1], 但是对于 沸石晶内吸附、扩散的研究报道甚少, 关于 沸石晶内扩散系数的实验值和理论值也只有零星的报道^[2]。因此, 对这种具有特殊结构沸石中扩散系数的浓度依赖关系还所知不多。

本文以苯和丙烯的烷基化反应为应用背景, 用 KMC 方法计算了单一组分苯分子在 分子筛中的扩散系数, 并与修正的 Maxwell-Stefan (M-S) 方程进行比较和相互印证, 得到了较为准确的 M-S 扩散系数的浓度依赖关系。

1 基本定义和模型化方法

1.1 晶内扩散系数的 KMC 模拟方法

1.1.1 KMC 模拟方法 本文采用校正的 KMC 方法模拟晶内扩散系数^[3-8]。模拟中将沸石晶格结构简化为由一系列吸附点构成的网格模型, 晶格内各吸附位性质完全相同, 且一个吸附位一次只能被一个粒子所占据, 粒子以一定的跳跃频率由一个吸附位跳跃至相邻空白吸附位。为计及扩散分子数增加后分子间的相互作用, 本文模拟中考虑了吸附位周围已经有 个吸附位被分子占据后 位的能量变化

$$E = E \quad (1)$$

换言之, 位上的分子向周围空白位 跳跃时受到相邻分子的影响。相应的, 考虑能量校正后的跳跃频率为

$$k = k \exp\left(\frac{E}{RT}\right) \quad (2)$$

为了避免上式中温度效应带来的复杂性, 这里采用分子间的对对作用参数 f 来代替上述能量校正^[9], 相应式 (2) 简化为

$$k = k f \quad (3)$$

对于一定的分子筛构型, 可得到一个包含 M 步的扩散质分子向空白位跳跃的进程单, 并从而更新跳跃时间步

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

收稿日期: 2005-10-28

基金项目: 教育部科学技术研究重点项目 (02017); 国家“973”计划 (2004CB217804)

第一作者: 女, 1981 年生, 硕士生

*通讯联系人

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

由泊松分布可得到真实时间并记录之以作求取各统计量用

$$t = -\ln(u) \tag{5}$$

其中, u 为 $[0, 1]$ 上的伪随机数。每步 KMC 循环, 按概率 k_i/k_{total} 选择一步真实跳动, 然后根据当前构型更新跳跃进程单。KMC 方法采用如下方法对各动力学性质进行统计。自扩散系数为^[10]:

$$D_{\text{self}}^* = \frac{1}{6} \lim_t \frac{1}{N_{\text{par}}} \sum_{i=1}^{N_{\text{par}}} [(r_i(t + t) - r_i(t))^2] \tag{6}$$

M-S 扩散系数为^[10]:

$$D = \frac{1}{6} \lim_t \frac{1}{N_{\text{par}}} \sum_{i=1}^{N_{\text{par}}} (r_i(t + t) - r_i(t))^2 \tag{7}$$

1.1.2 晶格模型及跳跃频率选取 沸石是由有序的 A 型、B 型和 C 型结构沿 $[001]$ 方向堆积成堆垛层错结构^[11]。模拟中为简化起见, 采用 A 型结构单体做为 沸石晶胞原型。A 型结构属于四方晶系, 空间群为 P4122, 晶胞参数为 $a = b = 1.26 \text{ nm}$, $c = 2.64 \text{ nm}$ 。沸石的骨架结构是由两种不同但却又密切相关的通道组成, 一条为线性通道, 另一条为两种线性通道相交形成的弯曲通道, 扩散分子可以通过直通道进入分子筛内部, 也可以通过弯曲通道上下扩散, 直至达到沸石内部。基于上述内容, 模拟中采用的 沸石晶胞结构如图 1 所示。

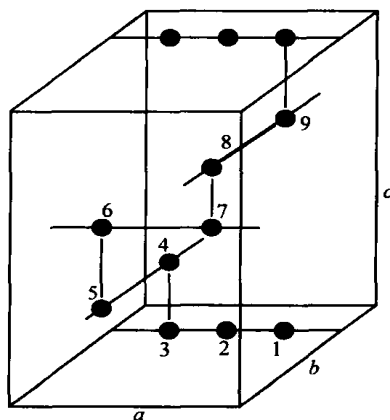


图 1 KMC 模拟的晶格结构

Fig. 1 Unit cell used for KMC simulations
($a = b = 1.26 \text{ nm}$, $c = 2.64 \text{ nm}$)

在 298 K 时, 模拟采用的 分子筛, 文献[12]报道苯在其中的饱和吸附量为 2.4 mmol/g , 分子筛颗粒孔体积 (包括单粒内微孔体积和单粒与单粒之间的空隙) 为 $0.67 \text{ cm}^3/\text{g}$, 若已知分子筛的晶胞参数,

可以通过下式估算每个晶胞的饱和分子数: (颗粒孔体积/单个晶胞体积) \times 每个晶胞的饱和分子数 = 饱和吸附量的分子数, 也即 $[0.67 \text{ cm}^3/\text{g} \times 10^{-6}/(1.26 \text{ nm} \times 1.26 \text{ nm} \times 2.64 \text{ nm} \times 10^{-27})] \times H = 2.4 \text{ mmol/g} \times 10^{-3} \times 6.02 \times 10^{23} \text{ 个/mol}$, 得出每个晶胞的饱和吸附苯分子数 $H = 9.038$, 取整为 9 个, 其具体位置如图 1 所示。由图 1 可见, 分子筛的两种通道连接所形成的三维结构, 每个晶胞包含四个直通道, 分别为 1、2、3 所在通道; 4、5 通道; 6、7 和 8、9 通道, 四个直通道又通过 3、4; 5、6; 7、8 三条通道连接在一起, 形成一个有序的混接网络。在 298 K 时, 苯分子在 分子筛中的扩散系数值文献[2]已有所报道, 根据此数据, 采用试差法, 选用合适的跳跃频率计算所得的结果与文献报道的数据在数量级上达到一致, 经过多次试值, 选用了两种跳跃频率, 直通道为 $k_{\text{str}} = 5.5 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$, 弯曲通道 $k_{\text{zz}} = 4.5 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ 。

1.2 M-S 扩散系数及扩散分子间作用力

沸石分子筛中的单组分扩散通量可用 M-S 方程描述如下^[10]:

$$N = -D \left(\frac{1}{RT} \nabla T, \rho \mu \right) \tag{8}$$

式中采用化学势梯度为驱动力, $-D$ 即为 M-S 扩散系数 (或称校正扩散系数), 它反映了组分与沸石基体的相互作用。当以浓度为驱动力, 通量表达式为

$$N = -D \nabla \tag{9}$$

式中 D 为 Fick 扩散系数。

若以自扩散系数表示, 通量表达式则为

$$N = -D_{\text{sat}}^* \nabla \tag{10}$$

相应的自扩散系数为

$$D^* = \frac{1}{((1/-D) + (/ -D_{1,1}^*))} \tag{11}$$

从上式可以看出: 当 $-D_{1,1}^*$, $D^* \rightarrow -D$ 。因此若定义 $-D_{1,1}^* = \frac{-D}{F}$, 则自扩散系数和 M-S 扩散系数有如下关系^[10]

$$D^* = \frac{-D}{1 + F} \tag{12}$$

式中 F 与沸石的结构有关, 一般情况下 $F = 1$ 。

M-S 扩散系数是组分覆盖率的函数。前人的研究表明^[13], 由于被吸附分子之间的相互作用而导致的扩散能垒的降低是浓度依赖关系变化的根源, 因此可以引入一些参数来量化扩散活化能的降低^[13], 以此来修正 $-D$ 的表达式, 使其能正确地反映实际的扩散系数的变化情况。Krishna 等采用拟化学近似

得到^[13]

$$-D(\theta) = -D(0) \left(\frac{1+\theta}{1+\frac{\theta}{f}} \right)^{\frac{z-1}{2}} \quad (13)$$

式中： $f = \exp \frac{E}{RT} = \frac{(-1+2)f}{2(1-\theta)}$ ， $f = \sqrt{1-4(1-\theta)\left(1-\frac{\theta}{f}\right)}$ ； z 为晶格配位数，其值为晶格中任意一个吸附位周围最近的吸附点数目，对于沸石， z 取值为 3。 f 反映了由于分子数的增加体系能量的变化，是分子间对对作用力的参数。可见， f 与式(3)中 f 是一致的，即

$$f = f = \exp \frac{E}{RT} \quad (14)$$

这也就给出在 KMC 模拟以及在 M-S 扩散系数计算时 f 的取值。对于 f 的取值还可以表示为 $f = \exp(\theta)$ (θ 和 θ 为任意常数)。 $f = 1$ 时表示分子间没有作用力，小于 1 是引力，大于 1 是斥力，通过调整 f 的取值可以使模拟值和理论值趋于一致。

2 结果与讨论

模拟选用 $5 \times 5 \times 5$ 的晶胞，循环步数为 10^8 ，计算了不同覆盖率下的自扩散系数和 M-S 扩散系数，并与 M-S 方程比较，结果如图 2 所示。可见，自扩散系数与方程(13)在 $F = 0.3$ 时相当一致(图 2(a))；从图 2(b)中可以看出，M-S 扩散系数在整个浓度范围内与文献实验值 ($6.0 \times 10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$)^[12] 在数量级上是一致的，但与文献[10]中关系式偏差很大，说明在实际扩散过程中，分子之间的相互作用是不可忽略的，所以对 KMC 方法和 M-S 理论进行修正是非常必要的。经过多次参数试值后，得到当式(14,15)中 $f = 0.25 \exp(1.25\theta)$ 时，M-S 理论值和 KMC 模拟值比较一致。可见扩散系数均随着覆盖率的增大而减小，而且在整个浓度范围内， f 的取值均小于 1，说明在沸石这种大孔道沸石中被吸附苯分子之间的引力对扩散起主导作用，并且与局部扩散分子浓度相关。

3 结论

本文用 KMC 方法模拟计算了苯分子在沸石中的扩散，并将自扩散系数和 M-S 扩散系数随覆盖率的变化情况分别与 M-S 理论进行比较。结果表明：模拟得到的扩散系数与文献上的实验结果在

数量级上一致，M-S 理论可以很好的描述苯分子在其中的扩散。扩散系数均随着覆盖率的增大而减小，尤其对于 M-S 扩散系数，经过 KMC 方法和 M-S 理论修正后，通过进一步的分析和计算，得到了苯分子在沸石中扩散的分子间作用参数 f 的具体值，并由 f 的取值推断出在沸石这种十二元环的大孔道沸石中被吸附分子之间是引力作用。

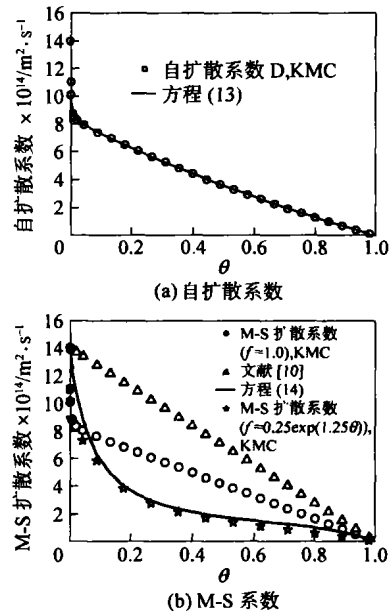


图 2 模拟结果与 M-S 方程比较

Fig. 2 KMC simulations of self-diffusion coefficients and M-S-diffusion coefficients of benzene in zeolite at 298 K

符号说明

a, b, c ——沸石晶格参数, nm

D ——Fick 扩散系数, m^2/s

$-D$ ——M-S 扩散系数, m^2/s

f ——分子间对对作用参数

H ——单个晶胞饱和吸附分子数

k ——跳跃频率, s^{-1}

E ——扩散活化能, J/mol

n ——一个元胞内分子数

N ——扩散通量, 分子数/ $\text{m}^2 \cdot \text{s}$

N_{par} ——用于模拟的分子数

R ——摩尔气体常数 $8.3144 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$

T ——绝对温度, K

t ——跳跃耗费真实时间, s

希腊字母

——沸石分子筛网格密度, 晶胞个数/ m^3

——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

上下标

——趋于无穷大

i ——组分 i

sat ——饱和

total ——总数

u —— $\{0, 1\}$ 上伪随机数

参 考 文 献

- [1] Smit B, Krishna R. Molecular simulations in zeolitic process design [J]. Chemical Engineering Science, 2003, 58: 557 - 568.
- [2] Roque-Malherbe R, Wendelbo R, Mifsud A, *et al.* Diffusion of aromatic hydrocarbons in H-ZSM-5, HBeta and H-MCM-22 zeolites [J]. J Phys Chem, 1995, 99: 14064 - 14071.
- [3] Auerbach S M. Theory and simulation of jump dynamic diffusion and phase equilibrium in nanopores [J]. Int Rev Phys Chem, 2000, 19:155 - 198.
- [4] Coppens M O, Bell A T, Chakraborty A K. Dynamic Monte Carlo and mearfield study of the effect of strong adsorption sites on self-diffusion in zeolites [J]. Chem Eng Sci, 1999, 54: 3455 - 3463.
- [5] Paschek D, Krishna R. Monte Carlo simulations of self and transport-diffusivities of 2-methylhexane in silicalite [J]. Phys Chem Chem Phys, 2000, 2: 2389 - 2394.
- [6] Paschek D, Krishna R. Diffusion of binary mixtures in zeolites: kinetic Monte Carlo versus molecular dynamics simulations [J]. Langmuir, 2001, 17: 247 - 254.
- [7] Paschek D, Krishna R. Kinetic Monte Carlo simulations of transport diffusivities of binary mixtures in zeolites [J]. Phys Chem Chem Phys, 2001, 3: 3185 - 3191.
- [8] Paschek D, Krishna R. Inter-relation between self- and jump-diffusivities in zeolites[J]. Chem Phys Lett, 2001, 333: 278 - 284.
- [9] Krishna R, Paschek D, Baur R. Modeling the occupancy dependence of diffusivities in zeolites [J]. Micropor Mesopor Mater, 2004, 76: 233 - 246.
- [10] Krishna R, Paschek D. Verification of the Maxwell-Stefan theory for tracer diffusion in zeolites [J]. Chem Eng J, 2002, 85: 7 - 15.
- [11] 王颖霞. 沸石堆垛层错结构[D]. [博士学位论文]. 北京:北京大学, 1997.
- [12] Corma A, Martinez-Soria V, Schnoefeld E. Alkylation of benzene with short-chain olefins over MCM-22 zeolite: catalytic behavior and kinetic mechanism [J]. J Catal, 2000, 192: 163 - 173.
- [13] Reed D A, Ehrlich G. Surface diffusion, atomic jump rates and thermodynamics [J]. Surf Sci, 1981, 102: 588 - 609.

Diffusivity of benzene in zeolite : Kinetic Monte Carlo simulations

ZHANG Yu ZHANG Zhou LIU Hui CHEN Biao-hua

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

Abstract: Kinetic Monte Carlo (KMC) simulations were performed in order to study the diffusion behavior of benzene molecules in zeolite, and the simulation results were compared with those obtained using the Maxwell-Stefan (M-S) equations which describe surface diffusion in a porous matrix. During the simulations, various parameters were introduced in order to calculate the intermolecular interactions. The results show that the M-S equations can describe the diffusion behaviors in zeolite very well. In particular, the occupancy dependencies of M-S diffusivities in the KMC simulation are consistent with the M-S equations given appropriate choice of the interaction factor f . Furthermore, the presence of an attractive effect on the adsorbate molecules in large pore zeolites is clearly demonstrated.

Key words: zeolite; diffusivity; Maxwell-Stefan equations; Kinetic Monte Carlo (KMC)