C4 烃在 FAU、BEA、LTL 型分子筛中吸附的蒙特卡罗研究

翟 冬 赵 亮* 潘惠芳 赵 震 段爱军 高金森 陈 玉

(中国石油大学(北京)重质油国家重点实验室, 北京 102249)

摘要: 应用蒙特卡罗(MC)模拟方法研究了 1,3-丁二烯、1-丁烯、正丁烷三种 C4 烃在 FAU、BEA、LTL 三种分子筛中的吸附行为. 模拟分别得到了 298 K 时这些 C4 烃的纯组分在分子筛中的吸附等温线、吸附质分布和吸附热. 结果表明, 在饱和吸附状态下这些 C4 烃在 FAU 分子筛中的吸附量最大, 在 BEA 分子筛中的吸附量居中, 在 LTL 分子筛中的吸附量最少. 对于同一种分子筛来说, 正丁烷在其中的等量吸附热最大, 1-丁烯居中, 1,3-丁二烯最小. 对于同一种 C4 烃来说, 它在 LTL 分子筛中的吸附热与在 BEA 分子筛中的吸附热相近, 并且高于在 FAU 分子筛中的吸附热. 还模拟了 543 K、2.0 MPa 时这些 C4 烃的三元混合组分在分子筛中的吸附, 发现正丁烷的吸附量占的比例最大, 1-丁烯居中, 1,3-丁二烯最少.

关键词: 吸附; C4 烃; 分子筛; 蒙特卡罗; 模拟

中图分类号: O647; O641

Monte Carlo Investigation into C4 Hydrocarbon Adsorption in FAU, BEA and LTL Zeolites

ZHAI Dong ZHAO Liang* PAN Hui-Fang ZHAO Zhen DUAN Ai-Jun
GAO Jin-Sen CHEN Yu

(State Key Laboratory of Heavy Oil Processing, China University of Petroleum (Beijing), Beijing 102249, P. R. China)

Abstract: The adsorption of 1,3-butadiene, 1-butylene, and *n*-butane in FAU, BEA, and LTL zeolites was investigated by Monte Carlo (MC) simulations. The adsorption isotherms, distribution of adsorbates, and isosteric heat of the C4 hydrocarbons in the zeolites at 298 K were obtained by simulation. The results show that the amount of C4 hydrocarbon saturated adsorption in FAU was the highest, in BEA it was the second highest, and in LTL it was the lowest. For the same zeolite, the isosteric heat of *n*-butane was the largest, 1-butylene the second largest, and 1,3-butadiene was the lowest. For the same C4 hydrocarbon, the isosteric heat in LTL was almost the same as that in BEA. The isosteric heat in FAU was the lowest. The adsorption of C4 hydrocarbon mixtures onto the zeolites at 543 K, 2.0 MPa was also simulated. In these mixtures the amount of *n*-butane adsorption was the highest, 1-butylene the second highest, and 1,3-butadiene the lowest.

Key Words: Adsorption; C4 hydrocarbon; Zeolite; Monte Carlo; Simulation

1 引言

FAU、BEA 和 LTL 型分子筛由于其适宜的固体酸性, 较高的比表面积和水热稳定性而被作为催化

裂化催化剂广泛地应用于石油加工领域.¹⁻⁶ 催化裂化汽油中往往烯烃含量较高, 虽然烯烃对汽油辛烷值有贡献, 但也会导致汽油发动机尾气中的大气污

Received: January 3, 2011; Revised: March 18, 2011; Published on Web: April 27, 2011.

*Corresponding author. Email: liangzhao@cup.edu.cn; Tel: +86-10-89731072.

The project was supported by the National Natural Science Foundation of China (20906102, 20725620) and Research Funds of China University of Petroleum-Beijing (BJBJRC-2010-2).

国家自然科学基金(20906102, 20725620)及中国石油大学(北京)引进人才科研启动基金(BJBJRC-2010-2)资助项目

© Editorial office of *Acta Physico-Chimica Sinica*

染物较多, 同时还会降低汽油的安定性, 影响汽油的使用性能. 为此, 研究人员致力于开发和优化新型催化剂, 把汽油馏分中主要的 C4 烯烃和二烯烃通过选择性加氢、异构化和芳构化等途径进行转化, 实现降低烯烃含量, 同时维持辛烷值不损失的目的.⁷⁻¹²

在分子筛催化的化学反应中, 反应物必须先在分子筛中进行吸附才能发生化学反应. C4 烃在分子筛上的吸附是催化反应的重要步骤之一, 其吸附行为与催化反应性能密切相关. 因此, 研究和了解 C4 烃在 FAU、BEA、LTL 型分子筛中的吸附性能对认识其催化转化性能以及优化和开发新的降烯烃催化剂等方面均有重要意义.

近年来, 分子模拟作为一种有效的方法已被用于研究和分析客体分子在多孔材料中的吸附和扩散等性质.^{13,14} 它不仅能准确预测客体分子在多孔材料中的吸附等温线、吸附热等宏观性质, 还可以提供一些与吸附过程相关的分子层次的微观信息, 并能多孔材料中的一些特殊现象提供合理解释. 目前, 国内外许多研究人员对烷烃、烯烃及芳香烃等分子在多种分子筛中的吸附进行了蒙特卡罗模拟研究,¹⁵⁻²² 所得到的结果成功地再现了实验数据, 同时这些模拟结果也揭示了一些影响吸附行为的因素. 例如, 客体分子的吸附行为也会因分子筛孔道结构的不同而改变. Yazaydin 和 Thompson²³ 使用巨正则系综蒙特卡罗 (GCMC) 方法研究了甲基叔丁基醚在 MFI、MOR 和 BEA 型分子筛中的吸附, 他们发现尽管这些分子筛的孔体积相近, 但由于孔道结构的不同, BEA 型分子筛中的吸附量却明显高于其他两种分子筛中的吸附量. Ban 等²⁴ 使用 GCMC 方法和实验方法研究了苯和丙烯在各种用于合成异丙苯的分子筛催化剂 (BEA、MWW、MOR、FAU、MFI) 中的吸附, 他们发现苯的选择性在 BEA、MWW、MOR 型分子筛中较高, 在 FAU 分子筛中居中, 而在 MFI 分子筛中最差. 他们的结果说明了分子筛孔道结构的不同改变了苯/丙烯的比例, 从而影响异丙苯的合成过程. 由此可见, FAU、BEA、LTL 不同的孔道结构可能会对 C4 烃的吸附行为产生影响, 不同的 C4 烃分子也会呈现出不同的吸附性质, 从而对 C4 烯烃和二烯烃的加氢过程产生影响. 理解和认识这两种因素对吸附的影响有助于优化反应过程. 已经有一些研究者使用实验及模拟方法研究了正丁烷在 FAU 和 BEA 型分子筛中的吸附. Wender 等²⁵ 使用 GCMC 及实验方法测定了 343 和 423 K 时正丁烷在 NaY 型分

子筛中的吸附等温线. Gong 等²⁶ 使用锥形元件振荡天平 (TEOM) 方法测定了 323–398 K 时正丁烷在 BEA 和 FAU 型分子筛中的吸附等温线, 他们发现这些等温线属于 I 型等温线, 但 FAU 型分子筛中的等温线符合 Langmuir 模型, 而 BEA 型分子筛中的等温线符合双位 Langmuir 模型. Wongthong 等²⁷ 进行了 300 K 时正丁烷在全硅 FAU 型分子筛中的分子动力学模拟, 他们发现由于吸附质的分子间相互作用, 正丁烷的吸附热随着吸附量的升高而增大. Nayak 等²⁸ 使用产物瞬态分析技术 (TAP) 研究了正丁烷在 BEA 和 FAU 型分子筛中的吸附, 他们发现由于在 BEA 型分子筛中吸附质分子间的距离更短而使得正丁烷在 BEA 型分子筛中的吸附热大于在 FAU 型分子筛中的吸附热. 但到目前为止, 对于 1-丁烯和 1,3-丁二烯这两种 C4 烯烃在这些分子筛中的吸附研究以及对 LTL 型分子筛的吸附性能的考察未见报道. 本文将使用 GCMC 方法对 1,3-丁二烯、1-丁烯和正丁烷这三种 C4 烃的纯组分及混合组分在 FAU、BEA、LTL 三种分子筛中的吸附进行模拟, 得到它们的吸附等温线、吸附质分布和吸附热等性质, 并通过分析比较得出这些 C4 烃在 FAU、BEA、LTL 分子筛中的吸附性能.

2 计算方法

2.1 模型的构建

本研究使用 FAU、BEA、LTL 型分子筛的全硅型模型结构进行模拟. FAU 分子筛属于立方晶系, 空间群为 $Fd\bar{3}m$, 晶胞参数为 $a=b=c=2.435$ nm, 单元晶胞中含有 192 个硅原子和 384 个氧原子. 其孔道结构中包含着体积较大的超笼. 超笼之间由 12 元环的笼口相连, 笼口孔径为 0.74 nm $\times$ 0.74 nm. BEA 分子筛由有序的 A 型 (属于四方晶系)、B 型 (属于单斜晶系) 和 C 型 (属于单斜晶系) 结构堆积成堆垛层错结构. 为简化模拟体系, 采用 A 型结构单体作为 BEA 分子筛模型结构, 其空间群为 $P4_22_1$, 晶胞参数为 $a=b=1.263$ nm, $c=2.619$ nm, 单元晶胞中含有 64 个硅原子和 128 个氧原子. 其孔道结构由两种不同的 12 元环孔道交错组成, 孔径分别为 0.66 nm $\times$ 0.67 nm 和 0.56 nm $\times$ 0.56 nm. LTL 分子筛属于六方晶系, 空间群为 $P6_3/mmm$, 晶胞参数为 $a=b=1.813$ nm, $c=0.757$ nm, $\alpha=\beta=90^\circ$, $\gamma=120^\circ$, 单元晶胞中含有 36 个硅原子和 72 个氧原子. 其孔道结构为一维 12 元环孔道体系, 孔径为 0.71 nm $\times$ 0.71 nm.

图1 FAU、BEA、LTL分子筛的模型

Fig.1 Models of FAU, BEA, and LTL zeolites

在模拟中, FAU、BEA、LTL分子筛的模拟盒子分别由 $1\times 1\times 1$ 、 $2\times 2\times 1$ 和 $2\times 2\times 4$ 个单元晶胞构成,并在三维方向上使用周期性边界条件,见图1.对更大的模拟盒子进行测试后没有发现明显的有限尺寸效应.1,3-丁二烯、1-丁烯和正丁烷的模型由碳、氢原子组成,并使用密度泛函方法进行结构优化.优化过程由Materials Studio软件²⁹中的DMol³模块完成,使用广义梯度近似(GGA)的PW91泛函和DNP基组.

2.2 模拟方法和参数

通过GCMC方法分别计算得到1,3-丁二烯、1-丁烯和正丁烷的纯组分及混合组分在这些分子筛中的吸附性质.每种C4烃纯组分的吸附等温线的模拟温度为298 K,压力范围为0.0001–250 kPa.三元混合组分吸附的模拟温度为543 K,压力为2.0 MPa.蒙特卡罗(MC)算法采用Configurational Bias方法.对于等温线上的每个压力点都经过 6×10^6 次MC尝试,其中前 3×10^6 次MC尝试为平衡阶段,后 3×10^6 次蒙特卡罗尝试用于统计计算吸附性质.分子筛骨

架内的相互作用、C4烃分子内相互作用以及分子筛骨架与C4烃分子间的相互作用采用PCFF力场描述.PCFF力场是基于CFF91力场³⁰开发而来的一种自洽场分子力场.对于分子筛体系,该力场已经过Hill和Sauer³¹参数化和有效性测试.范德华相互作用采用基于原子的加和方法计算,相互作用截断距离设为1 nm.静电相互作用采用Ewald加和方法计算,精度设为 $0.0042\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.模拟软件采用Materials Studio 5.0软件²⁹的Sorption模块,计算均在曙光多节点四核双CPU刀片计算集群上完成.

3 结果和讨论

3.1 C4烃在FAU、BEA、LTL分子筛中的吸附等温线

图2分别为由GCMC模拟得到的298 K时1,3-丁二烯、1-丁烯和正丁烷的纯组分在FAU、BEA、LTL三种分子筛中的吸附等温线.从图中可以看出,这些C4烃在FAU、BEA、LTL三种分子筛中的吸附等温线均为I型.在较低的压力范围内,C4烃的吸附量随压力的增大而迅速增大.当压力增大到一定值后,吸附量的增加趋势变得缓和,并逐渐达到饱和.另外,从图2(a)中也可以看出,在较低压力范围内(<30 kPa),1,3-丁二烯在BEA分子筛中的吸附量高于在FAU和LTL分子筛中的吸附量.而当1,3-丁二烯的吸附达到饱和时,它在FAU、BEA、LTL三种分子筛中的吸附量的大小次序为FAU>BEA>LTL,且在FAU型分子筛中的饱和吸附量($3.1\text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$)为BEA中($2.3\text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$)的1.35倍,为LTL中($1.6\text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$)的1.94倍.这说明对于单位质量的FAU、BEA、LTL三种分子筛来说,在低压下BEA分子筛对1,3-丁二烯的吸附能力最好,而在高压下FAU分子筛对1,3-丁二烯的吸附能力最好.图2(b)所显示

图2 298 K时1,3-丁二烯(a)、1-丁烯(b)、正丁烷(c)在FAU、BEA、LTL分子筛中的吸附等温线

Fig.2 Adsorption isotherms of 1,3-butadiene (a), 1-butylene (b), and *n*-butane (c) in FAU, BEA, and LTL zeolites at 298 K

Γ : adsorption amount

的 1-丁烯在 FAU、BEA、LTL 三种分子筛中的吸附等温线的变化趋势与 1,3-丁二烯相似, 也是在低压时(<30 kPa), BEA 分子筛中的吸附量最大, 而在高压时 FAU 分子筛中的吸附量最大. 1-丁烯在 FAU 中的饱和吸附量($2.8 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$)为 BEA 中($2.2 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$)的 1.27 倍, 为 LTL 中($1.5 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$)的 1.87 倍. 图 2(c)所显示的正丁烷在 FAU、BEA、LTL 三种分子筛中的吸附等温线的变化趋势与 1,3-丁二烯和 1-丁烯有些不同. 这些不同主要是在较低压力范围内正丁烷在 BEA 分子筛中的吸附量不再是最大的, 而是正丁烷在 FAU 分子筛中的吸附量与在 BEA 分子筛中的吸附量相近, 并且都高于在 LTL 分子筛中的吸附量. 这种差异应该与 1,3-丁二烯和 1-丁烯分子中所含有的碳碳双键有关, 烯烃碳碳双键中的 π 电子所产生的分子间相互作用不同于饱和烷烃分子间的相互作用, 正丁烷分子中没有不饱和的双键, 所以其吸附等温线在低压下出现了不同的变化趋势. 不过在吸附达到饱和的时候, 正丁烷在 FAU、BEA、LTL 分子筛中的吸附量的大小次序与 1,3-丁二烯和 1-丁烯相同.

以上所得的 C4 烃的纯组分在三种分子筛中的吸附等温线呈现出了一个共同的规律: 在吸附达到饱和时, FAU 分子筛中的吸附量最大, BEA 分子筛中的吸附量居中, LTL 分子筛中的吸附量最小. 这一规律与这三种分子筛不同的孔道结构和孔道的自由体积密切相关. 由 Materials Studio Visualizer 模块中的 Atom Volumes & Surfaces 工具可以构建这些分子筛模型的可接触表面, 并能计算出孔道的自由体积. 使用 Accessible Solvent Surface@1.4 方法分别构建这三种分子筛模型的表面后, 计算得出了他们各自的自由体积(V_f)与总体积(V)之比. FAU、BEA、LTL 三种分子筛的 V_f/V 分别为 0.24、0.15 和 0.12. 可以看出, 这些分子筛的 V_f/V 的大小规律与 C4 烃在其中的饱和吸附量大小的规律一致, 而且三种分子筛的 V_f/V 值的比例也与三种分子筛中的吸附量的比例相近. 由此推断出 C4 烃在这三种分子筛中不同的饱和

吸附量是由分子筛孔道的自由体积所决定的. 分子筛孔道的自由体积又与分子筛的孔道结构密切相关, 尽管 FAU、BEA、LTL 三种分子筛均为 12 元环孔道结构的分子筛, 但 LTL 分子筛属于一维孔道体系, 这使得它的 V_f/V 最小. FAU 和 BEA 分子筛都属于三维孔道体系, 但 FAU 的孔道结构由相连的笼状结构组成, BEA 的孔道结构是孔径均一的直线型孔道, 这使得 FAU 分子筛中孔道的自由体积所占的比例比 BEA 分子筛要大. 综上所述, FAU、BEA、LTL 三种分子筛各自独特的孔道结构决定了它们孔道的自由体积, 不同的自由体积又决定了 C4 烃在其中不同的饱和吸附量.

为考察实际反应条件下各 C4 烃组分在分子筛中的吸附情况, 本研究还根据实验条件¹⁰选取了反应温度为 543 K、反应压力为 2.0 MPa 的模拟条件; 同时考虑到实际体系为 C4 组分混合气体, 特选取 1, 3-丁二烯、1-丁烯、正丁烷的三元混合组分(各组分按照 1:1:1 摩尔比例混合)在 FAU、BEA、LTL 分子筛中的吸附. 模拟得到的 C4 烃饱和吸附量如表 1 所示. 从吸附量数据可以看出, 543 K 时 2.0 MPa 下混合气体在分子筛中的总吸附量规律为 BEA>FAU>LTL, 且 BEA 中的吸附量为 FAU 中的 1.25 倍, 为 LTL 中的 2.15 倍. 从混合气中的三种 C4 组分在各个分子筛上的吸附量来看, 正丁烷在各分子筛上的饱和吸附量均占最大比例(40%–46%), 1-丁烯所占比例居中(31%–32%), 1,3-丁二烯所占比例最少(22%–28%). 这说明, 各分子筛上的活性位点, 有近一半左右的位置均被丁烷占据并稳定吸附, 1-丁烯和 1,3-丁二烯占据另外一半, 且丁二烯的竞争吸附能力最弱. 另外, 这些 C4 烃的三元混合组分在 FAU 和 LTL 分子筛中吸附时各组分所占的比例几乎一样, 而在 BEA 分子筛中 1,3-丁二烯所占的比例略有下降, 正丁烷所占的比例略有上升.

3.2 C4 烃在 FAU、BEA、LTL 分子筛中的吸附质分布

根据 GCMC 模拟得到的一系列构型经统计计

表 1 1,3-丁二烯、1-丁烯、正丁烷的三元混合组分在 FAU、BEA、LTL 分子筛中的吸附量(I)

Table 1 Adsorption amounts (I) of the mixture of 1,3-butadiene, 1-butylene, and *n*-butane in FAU, BEA, and LTL zeolites

Zeolite	$I/(\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1})$				$(I/I_{\text{total}})/\%$		
	1,3-butadiene	1-butylene	<i>n</i> -butane	total	1,3-butadiene	1-butylene	<i>n</i> -butane
FAU	0.294	0.339	0.416	1.049	28	32	40
BEA	0.284	0.424	0.600	1.308	22	32	46
LTL	0.162	0.189	0.257	0.608	27	31	42

^a the proportion of component i ($i=1,3\text{-butadiene, } 1\text{-butylene, } n\text{-butane}$) in total adsorption amount

图3 298 K、125 kPa时1,3-丁二烯、1-丁烯、正丁烷在FAU、BEA、LTL分子筛中的分布概率密度图

Fig.3 Probability density of distributions of 1,3-butadiene, 1-butylene, and *n*-butane in FAU, BEA, and LTL zeolites at 298 K and 125 kPa conditions

算后可以得到吸附质分子在分子筛孔道内各位置的出现概率, 这些信息可以使我们进一步了解C4烃在FAU、BEA、LTL三种分子筛中的分布情况。

图3为298 K时125 kPa下1,3-丁二烯、1-丁烯、正丁烷的纯组分在FAU、BEA、LTL三种分子筛中分布的概率密度图。从图中可以看出, 这些C4烃在同一类型的分子筛中的分布情况相似。对于FAU分子筛, 1,3-丁二烯、1-丁烯、正丁烷在其中吸附时多分布在分子筛孔道的超笼区域。另外, 正丁烷分布集中的区域要更加明显一些(图中红色区域所示)。对于BEA分子筛, C4烃在其中吸附时多分布于两种12元环孔道的中央部分, 而且越靠近孔道中心区域分布密集程度越大。对于LTL分子筛, 从xoy平面图

图4 1,3-丁二烯(R1)、1-丁烯(R2)、正丁烷(R3)在FAU、BEA、LTL分子筛中的等量吸附热

Fig.4 Isoteric heat of adsorption of 1,3-butadiene (R1), 1-butylene (R2), and *n*-butane (R3) in FAU, BEA, and LTL zeolites

中可以看出 C4 烃在其孔道中分布集中的区域有两个位置: 一个是 12 元环孔道的中心(记为 A 区域), 另一个是靠近孔壁的一圈环状区域(记为 B 区域). LTL 分子筛中的 12 元环孔道并不是一个孔径均一的一维孔道, 而是由窄孔径部分和宽孔径部分通过周期性重复连接而成的一维孔道. 从它的 xoz 平面图中可以看出, C4 烃分布集中的 A 区域位于 12 元环孔道中的窄孔径部分, 而 B 区域位于 12 元环孔道中的宽孔径部分. 由此可见, 分子筛孔道孔径的不同会使分子筛骨架原子与 C4 烃分子之间的相互作用发生改变, 从而改变这些 C4 烃的分布区域. 这些 C4 烃在 FAU、BEA、LTL 分子筛中不同的分布情况也主要是由于分子筛骨架结构的变化而导致的.

3.3 C4 烃在 FAU、BEA、LTL 分子筛中的吸附热

在气固吸附过程中, 吸附热是一种重要的性质, 它是客体分子由气相转变为吸附相时所释放的热量. 在 GCMC 模拟过程中, 等量吸附热 q_{st} 可依据巨正则系综中能量/粒子的涨落³²计算得到:

$$q_{st} = RT - \frac{\langle NU_N \rangle - \langle N \rangle \langle U_N \rangle}{\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2} \quad (1)$$

其中 R 为理想气体常数, T 为体系温度, N 为吸附分子数, U_N 为吸附相的势能, $\langle \rangle$ 代表系综平均. 图 4 显示了计算得到 1,3-丁二烯、1-丁烯、正丁烷在 FAU、BEA、LTL 三种分子筛中的等量吸附热随吸附量的变化. 从图中可以看出, 这些 C4 烃在三种分子筛中的吸附热均随吸附量的增加而增大. Wongthong²⁷ 和 Ghorai³³ 等在研究正丁烷在 FAU 型分子筛中的吸附时报道的吸附热数据也呈现出相似的变化规律. 他们发现在吸附体系中, 吸附质分子与分子筛骨架之间相互作用占主导地位, 而当吸附量升高时, 吸附质分子与吸附质分子之间的相互作用也变得越来越重要. 由此可见, 吸附热的这种变化规律是由吸附质分子与吸附质分子间的相互作用引起的. 本研究模拟得到的正丁烷在 FAU 分子筛中的吸附热(34.0–39.3 kJ·mol⁻¹)与实验研究^{34,35}所报道的吸附热(32.5–38.4 kJ·mol⁻¹)吻合良好, 其他体系由于实验数据缺乏而未能比较.

从图 4 中还可以得到相同的 C4 烃分子在不同的分子筛中的吸附热变化规律和不同的 C4 烃分子在相同的分子筛中的吸附热变化规律, 即对于 1,3-丁二烯、1-丁烯、正丁烷中的任意一种 C4 烃分子来说, 它在三种不同的分子筛中的吸附热变化均呈现出了相同的规律: 在 LTL 分子筛中的吸附热与在

BEA 分子筛中吸附热相近, 并且均高于 FAU 分子筛中的吸附热. 这一规律与 Nayak 等²⁸由实验得到的正丁烷在 FAU 和 BEA 分子筛中的吸附热的大小关系一致. 吸附热主要由两部分相互作用共同贡献, 即客体分子与分子筛骨架间的相互作用和客体分子之间的相互作用. FAU 分子筛是一种“笼状”孔道结构分子筛, 而 BEA 和 LTL 分子筛均为“直孔状”孔道结构分子筛. FAU 分子筛中超笼的空间比 BEA 和 LTL 分子筛的 12 元环孔道空间更加宽阔. C4 烃分子在 FAU 分子筛中的分子间距离比在 BEA 和 LTL 分子筛中的分子间距离更大, 这使得 FAU 分子筛中 C4 烃的分子间的相互作用小于 BEA 和 LTL 分子筛中 C4 烃的分子间相互作用. 从而导致同一种 C4 烃在 FAU 分子筛中的吸附热小于在 BEA 和 LTL 分子筛中的吸附热. 所以, FAU、BEA、LTL 三种分子筛独特的孔道结构使得 C4 烃在其中呈现出不同的吸附热. 对于同一种分子筛, 1,3-丁二烯、1-丁烯、正丁烷在其中的吸附热变化也都呈现出了相同的规律: 正丁烷的吸附热>1-丁烯的吸附热>1,3-丁二烯的吸附热. 这一次序与这些 C4 烃分子中所含的双键数目的多少有一种对应关系: 双键数目越多的 C4 烃分子在分子筛中的吸附热越小, 即与分子筛骨架之间的相互作用越弱. 这是因为不饱和烃中双键上的 π 电子与分子筛骨架中的氧原子所带的部分负电荷产生了库仑斥力, 这抵消了一部分 C4 烃分子与氧原子之间的 Lennard-Jones 相互作用, 从而削弱了 C4 烃分子与分子筛骨架之间的相互作用.

4 结 论

通过 GCMC 方法模拟得到了 1,3-丁二烯、1-丁烯、正丁烷的纯组分在 FAU、BEA、LTL 三种分子筛中的吸附性质. 结果表明在饱和吸附状态下, 这三种分子筛对 C4 烃的吸附能力大小次序为 FAU>BEA>LTL. 这一规律与 FAU、BEA、LTL 三种分子筛中孔道的自由体积所占总体积的比例有关, 即自由体积大的分子筛其饱和吸附量也大. 但是在未达到饱和吸附的较低压力范围内, BEA 分子筛对 1,3-丁二烯和 1-丁烯的吸附能力强于其他两种分子筛. 这些 C4 烃的三元混合组分在 FAU、BEA、LTL 三种分子筛中的吸附模拟结果表明: 在 573 K、2.0 MPa 条件时, 正丁烷的吸附量占总吸附量的比例最大, 为 40%–46%; 1-丁烯所占比例居中, 为 31%–32%; 1,3-丁二烯所占的比例最少, 为 22%–28%. 吸附质分布

概率密度图揭示了这些C4烃在分子筛内的分布情况,在FAU分子筛的吸附体系中,这些C4烃主要集中于分子筛的超笼区域.在BEA分子筛的吸附体系中,这些C4烃主要集中于两种12元环孔道的中央.在LTL分子筛的吸附体系中,这些C4烃在12元环孔道中的窄孔径部分主要分布于孔道中央,而在宽孔径部分则集中于孔壁周围呈环状分布.这些C4烃在同一种分子筛上的等量吸附热的大小与C4烃中所含双键的数量相关,吸附热大小顺序为正丁烷>1-丁烯>1,3-丁二烯.而对于同种C4烃分子,由于在FAU分子筛中的客体分子间距大于在BEA和LTL分子筛中的客体分子间距,这使得在三种分子筛中的等量吸附热大小顺序为LTL≈BEA>FAU.通过吸附过程的模拟计算,可以推测,在以FAU、BEA、LTL型分子筛为活性组分的降烯烃催化剂中,吸附过程并不是决定步骤,各C4组分在三种分子筛上的吸附性能相当,而在活性位上吸附之后进一步的催化反应过程,才是决定产品分布的重要步骤,值得进一步深入研究,可为设计和优化催化剂及解释实验现象提供理论依据.

References

- (1) Corma, A. *Chem. Rev.* **1995**, 95, 559.
- (2) Corma, A. *Chem. Rev.* **1997**, 97, 2373.
- (3) Huo, Q.; Dou, T.; Gong, Y. J.; Zhao, Z.; Deng, F.; Yu, Z. W.; Pan, H. F. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2010**, 26, 378. [霍全, 窦涛, 巩雁军, 赵震, 邓风, 喻志武, 潘惠芳. 物理化学学报, **2010**, 26, 378.]
- (4) Huo, Q.; Gong, Y.; Dou, T.; Zhao, Z.; Pan, H.; Deng, F. *Energy Fuels* **2010**, 24, 3764.
- (5) Huo, Q.; Dou, T.; Zhao, Z.; Pan, H. *Appl. Catal. A* **2010**, 381, 101.
- (6) Duan, A.; Gao, Z.; Huo, Q.; Wang, C.; Zhang, D.; Jin, M.; Jiang, G.; Zhao, Z.; Pan, H.; Chung, K. *Energy Fuels* **2010**, 24, 796.
- (7) Zhang, P.; Guo, X.; Guo, H.; Wang, X. *J. Mol. Catal. A-Chem.* **2007**, 261, 139.
- (8) Fan, Y.; Bao, X.; Lei, D.; Shi, G.; Wei, W.; Xu, J. *Fuel* **2005**, 84, 435.
- (9) Fan, T.; Bao, X.; Shi, G.; Wei, W.; Xu, J. *Appl. Catal. A* **2004**, 275, 61.
- (10) Liu, C.; Gao, X.; Zhang, Z.; Zhang, H.; Sun, S.; Deng, Y. *Appl. Catal. A* **2004**, 264, 225.
- (11) Wang, H.; Huang, T.; Du, J.; Liu, Z. M. *Chin. J. Catal.* **2005**, 26, 451. [王华, 黄韬, 杜娟, 刘中民. 催化学报, **2005**, 26, 451.]
- (12) Zhang, P. Q.; Wang, X. S.; Guo, H. C. *Chin. J. Catal.* **2005**, 26, 911. [张培青, 王祥生, 郭洪臣. 催化学报, **2005**, 26, 911.]
- (13) Smit, B.; Maesen, T. L. M. *Chem. Rev.* **2008**, 108, 4125.
- (14) Fuchs, A. H.; Cheetham, A. K. *J. Phys. Chem. B* **2001**, 105, 7375.
- (15) Zhang, G.; Bai, F. Q.; Zhou, X.; Liu, T.; Pan, Q. J.; Fu, H. G.; Zhang, H. X. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2009**, 25, 218. [张国, 白福全, 周欣, 刘涛, 潘清江, 付宏刚, 张红星. 物理化学学报, **2009**, 25, 218.]
- (16) Chen, Y. P.; Lü, L. H.; Shao, Q.; Huang, L. L.; Lu, X. H. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2007**, 23, 905. [陈玉平, 吕玲红, 邵庆, 黄亮亮, 陆小华. 物理化学学报, **2007**, 23, 905.]
- (17) Zeng, Y. P.; Ju, S. G.; Xing, W. H.; Chen, C. L. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2007**, 23, 343. [曾勇平, 居沈贵, 邢卫红, 陈长林. 物理化学学报, **2007**, 23, 343.]
- (18) Zhang, X. R.; Wang, W. C. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2002**, 18, 680. [张现仁, 汪文川. 物理化学学报, **2002**, 18, 680.]
- (19) Granato, M. A.; Lamia, N.; Vlugt, T. J. H.; Rodrigues, A. E. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2008**, 47, 6166.
- (20) Granato, M. A.; Vlugt, T. J. H.; Rodrigues, A. E. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2007**, 46, 321.
- (21) Lu, L.; Wang, Q.; Liu, Y. J. *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, 8845.
- (22) Chempath, S.; Denayer, J. F. M.; Meyer, K. M. A. D.; Baron, G. V.; Snurr, R. Q. *Langmuir* **2004**, 20, 150.
- (23) Yazaydin, O.; Thompson, R. W. E. *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110, 144558.
- (24) Ban, S.; Laak, A.; Jongh, P.; Eerden, J. P. J. M.; Vlugt, T. J. H. *J. Phys. Chem. C* **2007**, 111, 17241.
- (25) Wender, A.; Barreau, A.; Lefebvre, C.; Lella, A. D.; Boutin, A.; Ungerer, P.; Fuchs, A. H. *Adsorption* **2007**, 13, 439.
- (26) Gong, K.; Subramaniam, B.; Ramachandran, P. A.; Hutchenson, K. W. *AIChE J.* **2010**, 56, 1285.
- (27) Wongthong, P.; Rungsisrisakun, R.; Probst, M.; Limtrakul, J. *Microporous Mesoporous Mat.* **2007**, 100, 160.
- (28) Nayak, S. V.; Morali, M.; Ramachandran, P. A.; Dudukovic, M. P. *J. Catal.* **2009**, 266, 169.
- (29) *Materials Studio*, Version 5.0; Accelrys Inc.: San Diego, CA, 2009.
- (30) Maple, J. R.; Dinur, U.; Hagler, A. T. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **1988**, 85, 5350.
- (31) Hill, J.; Sauer, J. J. *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 1238.
- (32) Karavias, F.; Myers, A. *Langmuir* **1991**, 7, 3118.
- (33) Ghorai, P. K. *J. Phys. Chem. B* **2010**, 114, 6492.
- (34) Stach, H.; Loshe, U.; Thamm, H.; Schirmer, W. *Zeolites* **1986**, 74, 1209.
- (35) Eder, F.; Lercher, J. A. *J. Phys. Chem. B* **1997**, 101, 1273.