

二氧化硫在 HZSM-5 分子筛中吸附的分子模拟

何石泉¹, 丁 静¹, 尹辉斌¹, 唐 旺², 杨建平²

(1. 中山大学工学院, 广州 510006; 2. 华南理工大学化学与化工学院, 广州 510640)

摘 要: 通过实验测定了二氧化硫(SO₂)在 HZSM-5 型分子筛中的吸附性能, 采用巨正则系综 Monte Carlo 方法建立相应的吸附模型, 模拟计算相应的吸附行为。在实验与模拟结果相吻合的基础上, 进一步模拟计算了 SO₂ 在 HZSM-5 型分子筛中的吸附等温线、吸附微观构型及吸附热等性质。结果表明: 随着硅铝比(摩尔比)的增大, 分子筛对 SO₂ 的吸附量降低, 当硅铝比大于 191 时, 硅铝比对 SO₂ 的吸附量影响很小。SO₂ 分子主要吸附在氢离子和 Al 原子周围。在 Al 原子周围, SO₂ 分子比较集中, 同时发现氢离子的存在会阻碍 SO₂ 的扩散。在吸附量相同的条件下, SO₂ 在 HZSM-5 型分子筛的吸附热随着硅铝比的升高而降低。

关键词: 二氧化硫; 沸石分子筛; 吸附; 分子模拟

中图分类号: TQ424.25 **文献标志码:** A **文章编号:** 0454-5648(2010)09-1832-05

MOLECULAR SIMULATION OF SULFUR DIOXIDE ADSORBED ON HZSM-5

HE Shiquan¹, DING Jing¹, YIN Huibin¹, TANG Wang², YANG Jianping²

(1. School of Engineering, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510006; 2. School of Chemistry and Chemical Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640)

Abstract: Adsorption of sulfur dioxide(SO₂) on HZSM-5 zeolite was investigated by experiment and molecular simulation with the grand canonical assemblage Monte Carlo (GCMC) method. It is found that the simulated results are similar to the experimental data. Furthermore, some characteristic parameters of SO₂ adsorbed on HZSM-5 zeolite (such as the adsorption isotherms, the adsorption micro-structure and the adsorption heat) were also simulated. The simulated results show that the adsorption capacity decreases as the $n(\text{Si})/n(\text{Al})$ ratio increases, and when the $n(\text{Si})/n(\text{Al})$ ratio is more than 191, it has little effect on the adsorption capacity. The adsorbed SO₂ molecules are mainly located around H⁺ and Al, and it tends to assemble around Al. In the channels, H⁺ hinders the spread of SO₂ to some extent. Under the condition of the same adsorption capacity, the adsorption heat decreases as the $n(\text{Si})/n(\text{Al})$ ratio increases.

Key words: sulfur dioxide; zeolite molecular sieve; adsorption; molecular simulation

二氧化硫(SO₂)是当今世界上主要大气污染物之一, 它会造成酸雨, 危害人体健康, 导致农牧业减产等。在我国, 能源结构以煤炭为主。全国二氧化硫排放量的 90%都来自于煤炭燃烧。如何控制 SO₂ 排放量已经成为广大科研工作者面临的迫切问题。^[1] 目前脱除气体中二氧化硫的主要方法有湿法脱硫、半干法脱硫和干法脱硫。^[2] 湿法脱硫和半干法脱硫由于脱硫成本较高且效率较低, 同时还会产生二次污染, 因而限制了其在精脱硫领域的应用。

吸附法脱硫^[3]属于干法脱硫的一种, 它具有二次污染少、吸附剂能反复利用且工艺过程简单的优点。李园等^[4]介绍了活性炭材料的脱硫机理, 研究表明: 活性炭表面的催化活性位能够有效催化转化 SO₂。Lu 等^[5]研究了用洗煤渣制作烟气脱硫剂的可行性, 并找出其最佳炭化温度在 500 ℃左右, 而在 900 ℃用二氧化碳活化, 当碳完全氧化时获得最大表面积。Kim 等^[6]研究了活性炭纤维(activated carbon fiber, ACF)脱硫技术, 并比较了水蒸汽和氢氧化钾 2 种

收稿日期: 2010-01-14。 修改稿收到日期: 2010-04-21。

基金项目: 国家自然科学基金(91010013)资助项目。

第一作者: 何石泉(1985—), 男, 博士研究生。

通讯作者: 丁 静(1963—), 女, 博士, 教授。

Received date: 2010-01-14. Approved date: 2010-04-21.

First author: HE Shiquan (1985—), male, postgraduate student for doctor degree.

E-mail: heshiq@mail2.sysu.edu.cn

Correspondent author: DING Jing (1963—), female, Ph.D., professor.

E-mail: dingjing@mail.sysu.edu.cn

活化剂所制得的 ACF 脱硫活性。日本专利^[7]报道：用变压吸附塔以 ZSM-5 沸石作吸附剂能去除硫酸厂、燃料厂等烟气中 SO₂，此法能降低能耗和设备费用。

采用 HZSM-5 型分子筛进行 SO₂ 脱除的实验研究，并利用分子模拟技术模拟分析了 SO₂ 在 HZSM-5 型分子筛中的吸附过程，从微观角度得到了实验难以验证的吸附规律。

1 实 验

HZSM-5 型分子筛采用天津南化催化剂有限公司的产品，硅铝比(摩尔比，下同)分别为 25，38，50，其分子式为 $H_x[(AlO_2)_x(SiO_2)_y] \cdot zH_2O$ 。利用吸附穿透法测定吸附等温曲线，实验装置如图 1 所示。主要由气源产生、控制部分、吸附实验段以及气体测量、采集系统组成。气源产生、控制部分主要包括 SO₂ 气瓶、氮气(N₂)气瓶，SO₂ 气瓶装有摩尔浓度为 1% 的 SO₂ 标准气体，平衡气体为 N₂。其功能为产生并控制实验所需组分和流量的气体。气体在数显恒温水浴箱中的锥形瓶中混合后进入吸附实验段，使实验段维持在某一温度值。吸附实验段是一根外径为 8 mm、内径为 6 mm 的玻璃管，内部填充 HZSM-5 型分子筛。气体测量、采集系统采用 KM9106 型综合烟气分析仪，采集数据时间间隔为 10 s，测量 SO₂ 的浓度，精度为 5×10^{-6} 。当实验段出口 SO₂ 的浓度等于入口浓度时即认为吸附达到平衡终点，可通过浓度积分法计算出平衡吸附量。

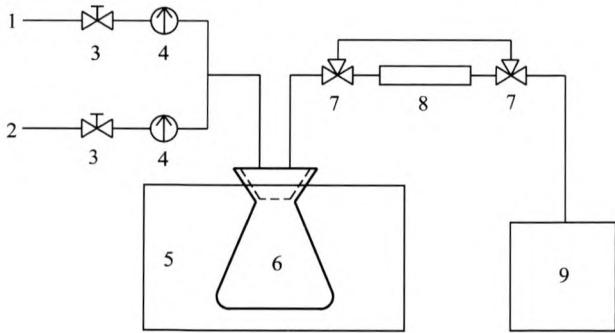


图 1 实验装置示意图
Fig.1 Sketch of the experimental setup

1—N₂; 2—SO₂; 3—Control valve; 4—Flowmeter; 5—Constant temperature water bath; 6—Flask; 7—Steering valve; 8—Adsorption test section; 9—Flue gas analyzer.

2 数值模拟

2.1 模型的构建与验证

根据文献[8]提供的纯硅 ZSM-5 型分子筛结构参数来构建模型，如图 2 所示。其参数如下：空间

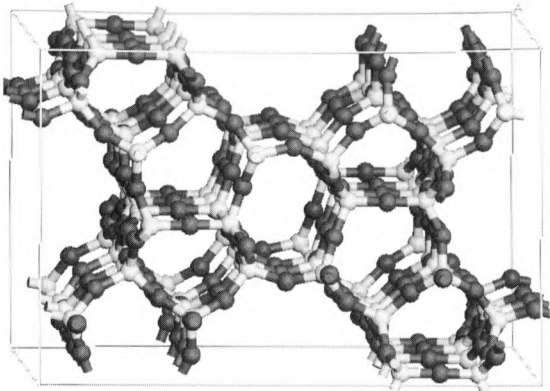


图 2 ZSM-5 型分子筛的骨架结构
Fig.2 Sketched model of ZSM-5 zeolite

群为 *Pnma*，晶胞参数为 $a=2.0022\text{ nm}$ ， $b=1.9899\text{ nm}$ ， $c=1.3383\text{ nm}$ ， $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ 。ZSM-5 型分子筛具有二维十元环孔道，其中一个为十元环直孔道，另一个为具有 Zigzag 形状的十元环孔道，孔道结构为 $\{[100]105.1 \times 5.5 \leftrightarrow [010]105.3 \times 5.6\}$ 。用 Al 原子替代分子筛骨架上的部分 Si 原子，并在取得过程中遵守 Lowenstein 规则，可以得到不同硅铝比的分子筛骨架。^[9] 参照文献[10]的取代方法，采用铝原子(Al)取代了处于分子筛中 2 种孔道交叉处的壁上的硅原子(Si)，然后将等数量的氢离子(H⁺)放置在 Al 原子的周围，以平衡体系的电荷。用分子动力学(molecular dynamics, MD)模拟退火的方法对所构建的 ZSM-5 型分子筛进行优化，得到各原子相对合理的位置。

对优化结构后的模型进行 X 射线衍射(X-ray diffraction, XRD)谱的计算，其结果如图 3 所示。将 XRD 结果与国际沸石协会结构委员会(Structure Commission of the International Zeolite Association, IZA-SC)数据库中的标准 XRD 谱对比，发现两者所得到的 XRD 峰的位置一致。说明所构建的分子筛模型可以正确表征实际分子筛结构。

2.2 力场的选择与参数

利用 Materials Studio 软件包中的 Sorption 模块来计算吸附性能，选取了 $8(2 \times 2 \times 2)$ 个晶胞的基本单元作为计算域。在模拟过程中，选择巨正则系综 Monte Carlo 方法，不予考虑分子筛以外的体系。在吸附过程中，使插入和删除粒子的概率相等，即无偏倚，为了确保这一点，使吸附达到平衡，设定了 1 个联合权重值，该值等于粒子(在 1 个盒子间)交换的概率。每个 MC 步骤中，两种操作(产生、消失)的权重为此联合权重的一半，且对吸附分子的每种运动的分配系数如下：分子间互相交换 40%，分子

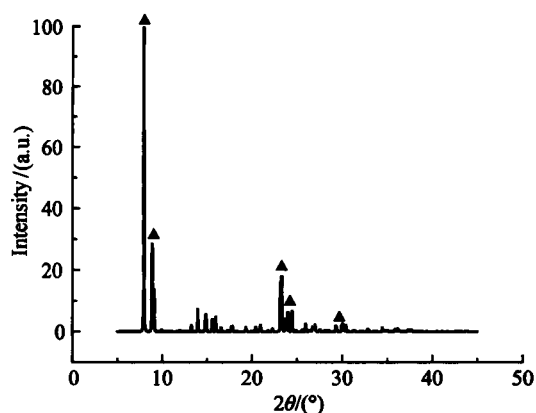


图3 构建的 ZSM-5 型分子筛模型的 XRD 谱

Fig.3 X-ray diffraction (XRD) pattern of the sketched model of ZSM-5 zeolite

构型变化 20%，分子转动 20%，分子平动 20%。^[11] 对于 MC 总的步数，设置为 1×10^6 个平衡步数及 1×10^7 个统计结果步数。静电势能和 van de Waals 势能分别采用 Ewald 加合方法和 Atonbased 方法，其中非键截断距离设置成 1.85 nm，同时 spline width 和 buffer width 的值采用默认值，分别为 0.100 nm 和 0.050 nm，力场选择 compass 力场。

3 结果与讨论

3.1 SO_2 在 HZSM-5 型分子筛中的等温吸附曲线

首先模拟在温度 25 °C、压力为 0~8 kPa 条件下， SO_2 在硅铝比 38 的 HZSM-5 型分子筛的等温吸附曲线。结果显示：在常温低压条件下，平衡时每个吸附单元($2 \times 2 \times 2$ 个晶胞)吸附约 31 个 SO_2 分子，经过单位换算，将模拟结果的吸附量单位换算成 g/g，并与相同条件下的实验结果进行对比，结果如图 4 所示。由图 4 可知：模拟结果与实验结果比较吻合，值得注意的是，分子模拟结果是静态吸附过程，而实验是一个动态吸附过程，最后达到热力学平衡，平衡的吸附量小于静态吸附量。

从图 4 中还可以看出： SO_2 在 HZSM-5 分子筛中的等温吸附曲线为 Langmuir 型等温吸附线，在吸附分压接近 8 kPa 时，吸附达到饱和，这说明 SO_2 与 HZSM-5 型分子筛之间的 van de Waals 力作用较强。

温度对 SO_2 的吸附量以及等温吸附线的影响如图 5 所示。从图 5 中可以看出：随着温度的升高，吸附量降低。

图 6 是温度和压力分别为 298 K 和 7.2 kPa 条件下，硅铝比对 SO_2 在 HZSM-5 型分子筛中吸附量的影响。由图 6 可知：在硅铝比较小时，分子筛骨架中硅铝比对 SO_2 的吸附量的影响比较大；随着硅铝

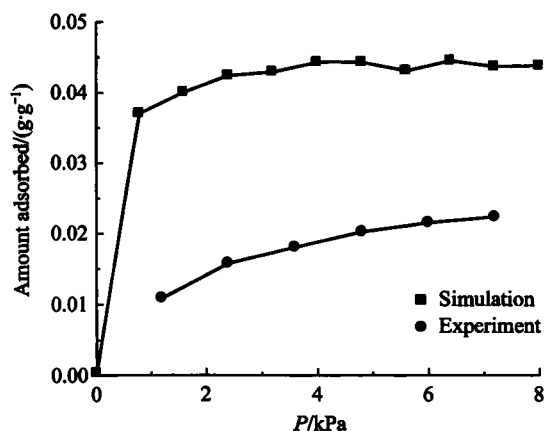
图4 SO_2 在 HZSM-5 [$n(\text{Si})/n(\text{Al}) = 38$] 型分子筛中的等温吸附曲线 ($T = 298 \text{ K}$)

Fig.4 Adsorption isotherms curves of SO_2 on HZSM-5 [$n(\text{Si})/n(\text{Al}) = 38$] at 298 K

n —mole the same below; P —Partial pressure.

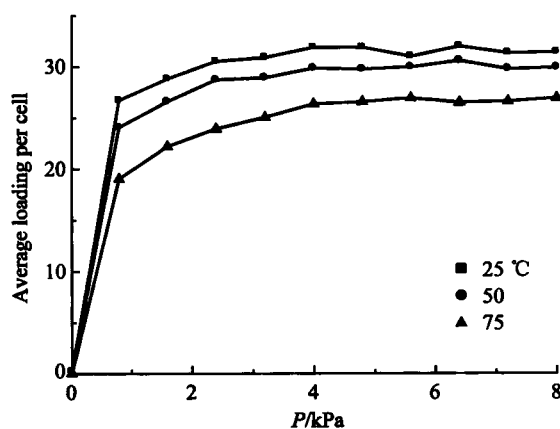
图5 0~7.2 kPa 条件下 SO_2 在不同温度的 HZSM-5 型分子筛中的模拟等温吸附曲线 [$n(\text{Si})/n(\text{Al}) = 38$]

Fig.5 Simulation isotherms curves of SO_2 on HZSM-5 at various temperatures under 0 to 7.2 kPa with $n(\text{Si})/n(\text{Al}) = 38$

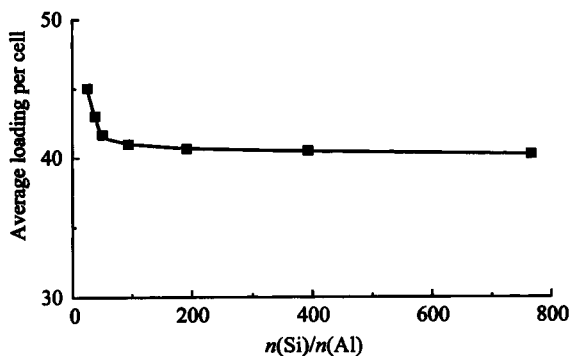
图6 298 K, 7.2 kPa 条件下 SO_2 在不同硅铝比的 HZSM-5 型分子筛中模拟吸附量

Fig.6 Simulation adsorption amount of SO_2 on HZSM-5 with various $n(\text{Si})/n(\text{Al})$ ratios at 298 K under 7.2 kPa

比的增加, ZSM-5 型分子筛对 SO_2 的吸附量减少, 与实验规律符合, 当硅铝比大于 191 时, 变化比较平缓。

分子筛的结构及其铝的含量对其物理和化学性质有重要影响, 它的吸附性能随硅铝比变化而变化。硅铝比变化使得分子筛中非骨架阳离子数量发生变化, 从而造成以下两方面的影响: 一方面, 由于阳离子与极性分子之间存在静电相互作用, 随着阳离子交换和 Al 原子对 Si 原子的取代, 分子筛表面的酸位点数量发生变化, 从而引起吸附量的变化; 另一方面, 阳离子数量的变化引起分子筛孔道中自由体积的改变, 从而影响吸附质分子在其中的吸附与扩散行为, 故分子筛的吸附量发生变化。

采用 Connolly 表面方法^[12]定量计算了 HZSM-5 型分子筛中分子可达到的体系, 即自由体积。用 SO_2 作为测试原子, 取碰撞半径 $R_p=0.14\text{ nm}$, 计算出不同硅铝比的 HZSM-5 型分子筛的自由体积如图 7 所示。由于 SO_2 分子极性较强, 分子筛对 SO_2 的吸附主要是酸位点对 SO_2 分子间的吸附, 虽然硅铝比越大分子筛的自由体积也越大, 但是分子筛中的酸位点就越多, 故吸附量就会降低。当硅铝比大于 191 时, 分子筛对 SO_2 分子的作用力占主导地位, 而酸位点是否存在对吸附量的影响不大; 当硅铝比小于 191 时, 酸位点对 SO_2 分子的作用占主导地位, 因而酸位点的多少会对分子筛的吸附量产生影响。通过对比图 6 和图 7 可知, 当硅铝比大于 200 时, 分子筛的自由体积和吸附量都趋于稳定, 此时分子筛的酸位点数目很少, 因而它们对分子筛的吸附量影响很小, SO_2 分子将均匀吸附在分子筛孔道中。

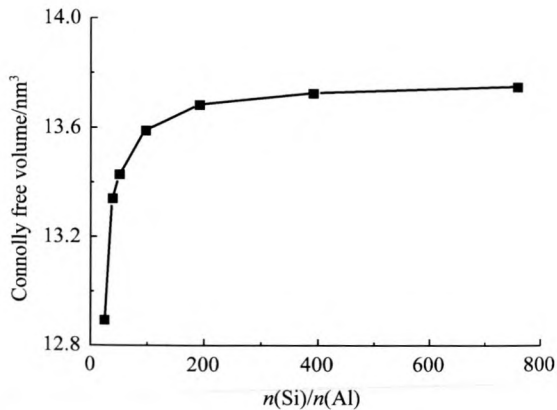


图 7 不同硅铝比的 HZSM-5 分子筛单元胞的自由体积
Fig.7 Connolly volume of HZSM-5 zeolite with various $n(\text{Si})/n(\text{Al})$

3.2 SO_2 在 HZSM-5 型分子筛中的微观吸附构型

通过模拟得到了在 298 K, 7.2 kPa 条件下 SO_2 吸附于分子筛孔道中的一些微观形态, 如图 8 所示。从图 8 中可以看出: SO_2 分子主要吸附在氢离子和 Al 原子周围, 在 Al 原子周围, SO_2 分子比较集中, 同时发现氢离子的存在会阻碍 SO_2 的扩散。

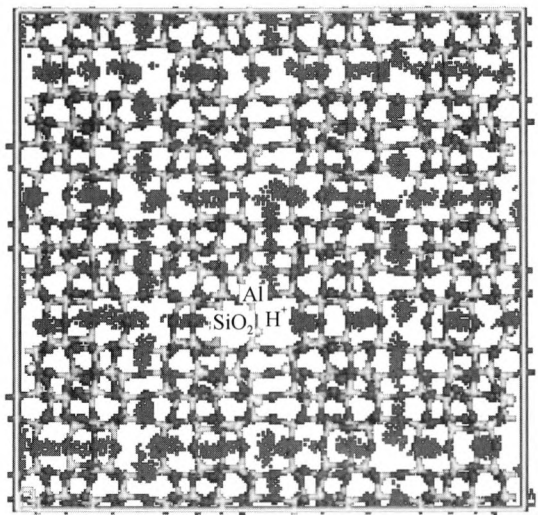


图 8 HZSM-5 型分子筛中 SO_2 分子吸附图($T=298\text{ K}$, $P=7.2\text{ kPa}$)
Fig.8 Profile of SO_2 adsorption on HZSM-5 zeolite at 298 K under 7.2 kPa

3.3 吸附热

为了考察 SO_2 在 HZSM-5 型分子筛中的吸附热及分子筛硅铝比对吸附热的影响, 对不同硅铝比、相同吸附量(每个晶胞吸附 40 个 SO_2 分子)的 HZSM-5 型分子筛吸附热进行了模拟计算, 结果如图 9 所示。从图 9 中可以看出: HZSM-5 型分子筛

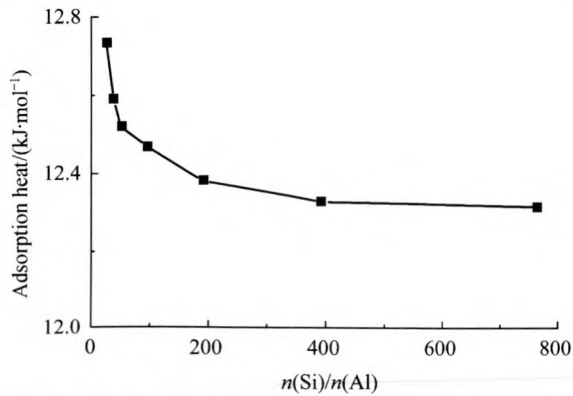


图 9 298 K, 相同吸附量条件下 SO_2 在不同硅铝比的 HZSM-5 型分子筛的吸附热
Fig.9 Adsorption heat on HZSM-5 zeolite with various $n(\text{Si})/n(\text{Al})$ ratios with the same adsorption capacity at 298 K

中,平均吸附热为 12.5 kJ/mol,远低于文献[13]报道的水分子在 HZSM-5 的平均值(60 kJ/mol),而且在相同吸附量时,吸附热随硅铝比的增加而降低。说明硅铝比的增加,使分子筛骨架极性减弱,对 SO₂ 吸附力的作用随之减弱。

4 结 论

(1) HZSM-5 型分子筛对 SO₂ 的吸附属 Langmuir 型等温吸附线。当分子筛骨架硅铝比小于 191 时,吸附量随着硅铝比增加而降低,当硅铝比大于 191 时,分子筛骨架硅铝比对吸附量影响不大。

(2) SO₂ 分子吸附在氢离子和 Al 原子周围,在 Al 原子周围,SO₂ 分子比较集中,同时发现氢离子的存在会阻碍 SO₂ 的扩散。

(3) SO₂ 在 HZSM-5 型分子筛的吸附热较小,相同吸附量条件下,随硅铝比的增加而降低。

参考文献:

- [1] 韩愈,常瑞卿. SO₂ 的污染与控制[J]. 包钢科技, 2002, 28(1): 86-87.
HAN Yu, CHANG Ruiqing. Sci Technol of Baotou Steel Corporation (in Chinese), 2002, 28(1): 86-87.
- [2] 冯玲,杨景玲,蔡树中. 烟气脱硫技术的发展及应用现状[J]. 环境工程学报, 1997, 15(2): 19-24.
FENG Ling, YANG Jingling, CAI Shuzhong. Chin J Environ Eng (in Chinese), 1997, 15(2): 19-24
- [3] 王芙蓉,关建郁. 吸附法烟气脱硫[J]. 环境污染治理技术及设备, 2003, 4(3): 72-76.
WANG Furong, GUAN Jianyu. Techniques and Equipment for Environmental Pollution Control (in Chinese), 2003, 4(3): 72-76.
- [4] 李园,张香兰,徐德平. 活性炭材料脱除烟气中 SO₂ 的机理研究[J]. 煤炭加工与综合利用, 2007(2): 46-49.
LI Yuan, ZHANG Xianglan, XU Deping. Coal Process Comprehensive Util (in Chinese), 2007(2): 46-49.
- [5] LU G Q, DO D D. Preparation of economical sorbents for SO₂ and NO_x removal using coal washery reject [J]. Carbon, 1991, 29(2): 207-213.
- [6] KIM J, HONG I, LEE J. Influence of preparation conditions of ACF on catalytic activity for SO₂ removal [J]. Am Carbon Soc Carbon, 1995 (5): 534-535.
- [7] IZUMI J. Removal of sulfur dioxide from industrial flue gases [P]. Jpn: Kokai Tokyo Koho Jp 01119328, 1989, Heisei, 7.
- [8] BAERLOCHER C, MEIER W M, OLSON D H. Atlas of Zeolite Framework Types [M]. Amsterdam: Elsevier, 2001: p157.
- [9] 徐如人, 庞文琴. 分子筛与多孔材料化学[M]. 北京: 科学出版社, 2004, 248-252.
XU Ruren, PANG Wenqin. Chemistry-Zeolites and Porous Materials(in Chinese). Beijing: Science Press, 2004: 248-252.
- [10] KLEMM E, WANG Jianguo, GERHARD E G. A comparative study of the sorption of benzene and phenol in silicalite, HAI ZSM-5 and NaAlZSM-5 by computer simulation [J]. Microporous Mesoporous Mater, 1998, 26: 11.
- [11] 丁静,胡玉坤,杨晓西,等. 水在 ZSM-5 型分子筛中吸附的 Monte Carlo 模拟[J]. 化工学报, 2008, 59(9): 2276-2282.
DING Jing, HU Yukun, YANG Xiaoxi, et al. CIESC J (in Chinese), 2008, 59(9): 2276-2282.
- [12] CONNOLLY M L. Computation of molecular volume [J]. J Am Chem Soc, 1985, 107: 1118-1124.
- [13] OLSON D H, HAAG W O, Borghard W S. Use of water as a probe of zeolitic properties: interaction of water with HZSM-5 [J]. Microporous Mesoporous Mater, 2000, 35/36: 435-446.