

碳纳米管吸附分离 CH_4/N_2 二元混合物的分子模拟

雷广平^{1,2*}, 程慧远¹, 刘汉涛¹

(1. 中北大学机械与动力工程学院, 山西太原 030051;

2. 重庆大学低品位能源利用技术及系统教育部重点实验室, 重庆 400044)

摘要:采用巨正则蒙特卡洛模拟与理想吸附溶液理论相结合的方法研究了 CH_4 、 N_2 及其混合物在(6,6)碳纳米管簇内的吸附性能。探讨了压力、温度及气相组成对混合物分离性能的影响。 CH_4 选择性在 9.4~10.8 变化,并随着压力的升高呈现出先略微上升后下降的趋势。IAST 模型可很好地预测压力及气相组成对混合物分离性能的影响,平均相对偏差分别为 2.12% 和 1.49%。此外,随着温度由 300 K 升高至 500 K, CH_4 选择性降低了 63.19%。

关键词: CH_4/N_2 混合物; 吸附分离; 巨正则蒙特卡洛模拟; 理想吸附溶液理论

中图分类号: 0647.32

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2017)09-0188-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2017.09.044

Molecular simulation of adsorption and separation performances for CH_4/N_2 binary mixture by carbon nanotube

LEI Guang-ping^{1,2*}, CHENG Hui-yuan¹, LIU Han-tao¹

(1. School of Mechanical and Power Engineering, North University of China, Taiyuan 030051, China;

2. Key Laboratory of Low Grade Energy Utilization Technology and System of the Ministry of Education, Chongqing University, Chongqing 400044, China)

Abstract: The adsorption performances of (6,6) carbon nanotube clusters for pure CH_4 , pure N_2 and their mixture respectively are explored by using Grand canonical Monte Carlo simulation combined with the ideal adsorption solution theory. The effects of pressure, temperature and gaseous composition on the separation performance of mixture are examined. The selectivity of CH_4 changes between 9.4 and 10.8, and shows a trend of first slightly rising and then declining. The IAST model can perfectly predict the effects of pressure and gaseous composition on the separation of mixture with the average relative deviation being 2.12% and 1.49% respectively. Besides, the selectivity of CH_4 reduces by 63.19% as temperature rises from 300 K to 500 K.

Key words: CH_4/N_2 mixture; adsorption and separation; Grand canonical Monte Carlo simulation; ideal adsorption solution theory

煤层气作为一种非常规天然气,近年来得到广泛关注。我国埋藏深度小于 2 000 m 的煤层气储量中,可开采量达 35 万亿 m^3 左右^[1]。然而,我国煤层气开采主要采用井下抽放的方法,所得煤层气中 CH_4 摩尔分数仅为 30%~50%,剩余成分主要是 N_2 和少量 O_2 ^[2],无法作为优质的燃料和化工原料。因此,如何进行高效、经济的分离提纯成为低浓度煤层气开发利用的关键问题之一。

由于具有能耗低、产品纯度高、操作简单等优点,变压吸附可作为低浓度煤层气分离提纯的有效方法。然而,由于 CH_4 与 N_2 均为非极性分子并具有相似的分子动力学直径^[3],两者很难分离。多孔碳材料^[4-5]、沸石分子筛^[6-7]以及金属有机骨架^[8-9]

等多孔材料对低浓度煤层气的分离性能均较低。碳纳米管具有高比表面积、耐腐蚀、耐高温等优点,可作为优良的吸附剂。本文中采用巨正则蒙特卡洛(GCMC)模拟与理想吸附溶液理论(IAST)相结合的方法研究了纯 CH_4 、 N_2 及其混合物在(6,6)碳纳米管簇内的吸附性能。

1 模拟细节

为提高计算精度, CH_4 选取全原子模型^[10], N_2 分子选取 TraPPE 势能模型^[11],该模型通过在氮原子上施加 -0.482 e 的电荷量来反映氮气分子的四极矩,为保持分子的电中性在分子质心位置施加了 +0.964 e 的电荷量。模拟中吸附质-吸附质以及吸

收稿日期: 2017-05-10; 修回日期: 2017-06-26

基金项目: 低品位能源利用技术及系统教育部重点实验室开放基金项目(LLEUTS-201611)

作者简介: 雷广平(1987-),男,博士,讲师,研究方向为天然气提纯的分子学模拟,通讯联系人,leiguangping@cqu.edu.cn。

附质-吸附剂间的相互作用通过色散作用与静电作用项描述,方程如下:

$$u_{ij}^{(\alpha,\beta)} = 4\varepsilon_{ij}^{(\alpha,\beta)} \left\{ \left[\frac{\sigma_{ij}^{(\alpha,\beta)}}{r_{ij}^{(\alpha,\beta)}} \right]^{12} - \left[\frac{\sigma_{ij}^{(\alpha,\beta)}}{r_{ij}^{(\alpha,\beta)}} \right]^6 \right\} + \frac{q_i^\alpha q_j^\beta}{4\pi\varepsilon_0 r_{ij}^{(\alpha,\beta)}} \quad (1)$$

式中, ε 表示势阱深度; σ 表示长度特征参数; r 为两粒子间距; q 为粒子电荷量; ε_0 为介电常数。

不同原子间的势能参数采用 Lorentz-Berthelot 混合法则计算。各分子结构及势能参数模型如表 1 所示。

表 1 各模型结构及 Lennard-Jones 势能参数

分子	$\sigma/\text{\AA}$	$(\varepsilon/k_B)/\text{K}$	电荷/e	键长/ \AA	键角/ $(^\circ)$
CH ₄					
C	3.4	55.055	-0.660		
H	2.65	7.901	+0.165		
C—H				1.09	
H—C—H					109.5
N ₂					
N	3.31	36.0	-0.482		
COM	0.0	0.0	+0.964		
N—N				1.1	
N—COM—N					180
C(CNT)	3.4	28.0			

GCMC 模拟采用 Music 软件进行^[12], 模拟盒子尺寸为 19.89 \AA × 22.97 \AA × 19.68 \AA 。模拟中吸附剂保持刚性结构, x、y、z 3 个方向均采用周期性边界条件。模拟快照如图 1 所示。短程范德华力采用 Lennard-Jones 模型, 截断半径选取为 1.0 nm。气相中各组分的逸度采用 Peng-Robinson (PR) 状态方程计算^[13], 忽略二元相互作用因子。每次计算共计算 1×10^8 步, 前 5×10^7 步用于体系平衡计算, 后 5×10^7 步用于统计相关数据。



图 1 模拟快照

对于气体混合物吸附过程, 吸附选择性通常被用来评价多孔材料的分离能力, 表达式为^[13-14]:

$$S_{1/2} = (x_1/x_2)/(y_1/y_2) \quad (2)$$

式中, x 与 y 分别表示组分 1 与组分 2 在吸附相及气相中的摩尔分数。

2 理想吸附溶液理论 (IAST)

基于 IAST 模型, 混合物的吸附数据可由纯组分吸附等温线获得。为了保证结果的可靠性, 须选取合适的吸附模型来拟合纯组分吸附数据。本文中选取 dual-site Langmuir-Freundlich (DSLFF) 模型, 表达式如下^[15]:

$$q = q_{m,1} b_1 p^{1/n_1} / (1 + b_1 p^{1/n_1}) + q_{m,2} b_2 p^{1/n_2} / (1 + b_2 p^{1/n_2}) \quad (3)$$

式中, p 为与吸附相平衡的气相压力, kPa; $q_{m,i}$ 为吸附点 i ($i=1, 2$) 处的饱和吸附量, mmol/g; b_i 为点 i 的亲系数, kPa⁻¹; n_i 为与理想均质表面的偏差。

与气液平衡拉乌尔定律相似, 吸附平衡时气相与吸附相分压相等:

$$py_i = p_i^0(\pi) x_i \quad (4)$$

式中, π 为分散压; p_i^0 表示分散压为 π 时纯组分 i 的气相压力。

对于二元混合物吸附, 分散压 π 可由 Gibbs's 方程计算:

$$\pi = (RT/A) \int_0^{p_1^0} q_1 d(\ln p) = (RT/A) \int_0^{p_2^0} q_2 d(\ln p) \quad (5)$$

混合物的总吸附量由下式计算:

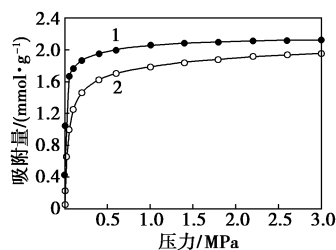
$$1/q_i = \sum_{i=1}^2 x_i/q_i^0 \quad (6)$$

式中, q_i^0 表示压力为 p_i^0 时纯组分 i 的吸附量。在给定压力 p 及气相组成 y_i 的条件下, 通过方程 (3) ~ (6) 即可求得吸附相组成 x_i 及总吸附量 q_i 。

3 结果与讨论

3.1 纯组分吸附

300 K 时 CH₄ 和 N₂ 纯组分在 (6,6) CNT 管簇内的吸附等温线如图 2 所示。可以发现, 2 组分在 CNT 管簇内的吸附均符合 I 型吸附等温线。由于 CH₄ 与吸附剂间具有更强的相互作用, 在给定压力



1—CH₄ 吸附等温线; 2—N₂ 吸附等温线

图 2 300 K 时 CH₄ 与 N₂ 纯组分吸附等温线 (点为 GCMC 模拟结果, 线为 DSLF 模型拟合数据)

条件下,CH₄ 的吸附量略高于 N₂。DSLFL 模型预测值与 GCMC 模拟值符合很好。CH₄ 与 N₂ 的 DSLFL 模型参数如表 2 所示。

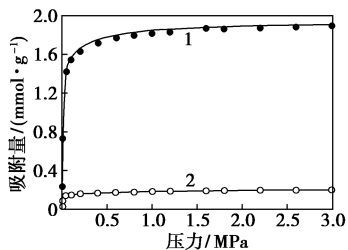
表 2 CH₄ 与 N₂ 的 DSLFL 模型参数

	$q_{m,1}/$ (mmol·g ⁻¹)	$q_{m,2}/$ (mmol·g ⁻¹)	$b_1/$ kPa ⁻¹	$b_2/$ kPa ⁻¹	n_1	n_2
CH ₄	1.751	0.413	219.129	2.988	1.055	0.929
N ₂	1.600	0.733	26.013	0.507	1.043	1.470

3.2 混合物吸附

3.2.1 等摩尔 CH₄/N₂ 混合物吸附等温线

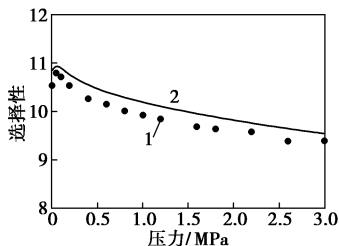
图 3 给出了 300 K 时等摩尔 CH₄/N₂ 混合物中各组分的吸附等温线。可以发现,混合物中 2 组分的吸附等温线类型与纯组分吸附相同。但与纯组分相比,混合物中 2 组分的吸附量出现不同程度的降低,尤其是 N₂ 组分,吸附量平均降低了 88.87%。此外,选取合适的 DSLFL 模型参数(表 2 所示),采用 IAST 模型可以很好地预测 GCMC 模拟结果,CH₄ 与 N₂ 的平均相对偏差仅为 1.63% 和 0.47%。



1—CH₄ 吸附等温线;2—N₂ 吸附等温线

图 3 300 K 时等摩尔 CH₄/N₂ 混合物中各组分吸附等温线(点为 GCMC 模拟结果,线为 IAST 模型预测结果)

图 4 给出了选择性随压力的变化曲线。由 GCMC 模拟结果可以看出,选择性在 9.4~10.8 变化。由于 CH₄ 与吸附剂之间具有更强的作用,在较低压力下,压力的微小变动都会使 CH₄ 吸附量快速升高(图 3 所示),继续升高压力,CH₄ 吸附量达到



1—GCMC 模拟结果;2—IAST 预测结果

图 4 300 K 时 CH₄ 选择性随压力的变化关系

饱和,但 N₂ 的吸附量还会略微增加。因此,当压力低于 0.05 MPa 时,选择性呈现出略微升高的趋势,而继续升高压力,选择性则逐渐降低。IAST 预测结果随压力的变化趋势虽与 GCMC 模拟结果一致,但在相同压力下,IAST 预测值略高于 GCMC 模拟值,平均相对偏差为 2.12%。

3.2.2 温度对等摩尔 CH₄/N₂ 混合物吸附分离性能的影响

图 5 给出了 3.0 MPa 时等摩尔 CH₄/N₂ 混合物中各组分吸附量及选择性随温度的变化曲线。升高温度,CH₄ 吸附量逐渐降低,吸附剂内的空点位增多,从而使得少量 N₂ 分子进入吸附剂内部。然而随着温度进一步的升高,气体分子热运动增强,N₂ 分子发生解吸。因此,N₂ 的吸附量随着温度的升高呈现出先略微升高后降低的趋势。CH₄ 的选择性呈现单调递减趋势,温度由 300 K 升高至 500 K 过程中,选择性降低了 63.19%。

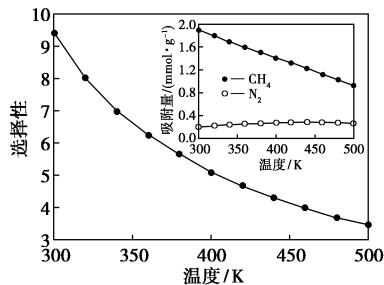


图 5 压力为 3.0 MPa 时选择性及等摩尔混合物各组分吸附量随温度的变化关系

3.2.3 气相组成对 CH₄/N₂ 混合物吸附分离性能的影响

最后研究了压力为 3.0 MPa,温度为 300 K 时气相组成对 CH₄/N₂ 混合物吸附分离性能的影响,如图 6 所示。随着气相中 CH₄ 浓度的不断升高,其吸附量单调增加,而 N₂ 的吸附量则逐渐降低,吸附选择性的值也略微下降。在所研究的气相组成范围

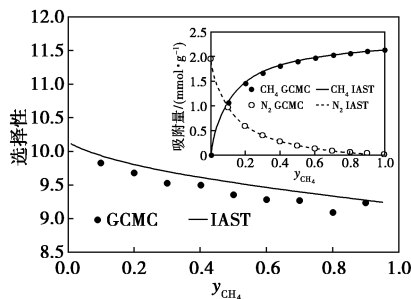


图 6 压力为 3.0 MPa 温度为 300 K 时选择性及各组分吸附量随气相组成的变化关系

内, IAST 模型对 2 组分吸附量的预测结果与 GCMC 模拟结果一致, 但 IAST 模型所得选择性的值略高于 GCMC 结果, 平均相对偏差为 1.49%。

4 结论

采用 GCMC 模拟与 IAST 相结合的方法研究了 CH_4 、 N_2 及其混合物在 (6,6) 碳纳米管簇内的吸附分离性能。2 组分的吸附等温线均符合 I 型吸附等温线类型。由 GCMC 模拟结果发现, 与纯组分相比, 混合物中 2 组分的吸附量出现不同程度的降低, CH_4 相对于 N_2 的选择性在 9.4~10.8 变化, 并随着压力的升高呈现出先略微上升后下降的趋势。IAST 模型可很好地预测压力以及气相组成对混合物分离性能的影响。此外, 随着温度由 300 K 升高至 500 K, CH_4 选择性降低了 63.19%。

参考文献

- [1] 鲜学福. 我国煤层气开采用现状及其产业化展望[J]. 重庆大学学报: 自然科学版, 2000, 23(S1): 1-5.
- [2] Dongliang Zhong, Peter Englezos. Methane separation from coal mine methane gas by tetra-*n*-butyl ammonium bromide semicathrate hydrate formation[J]. Energy & Fuels, 2012, 26: 2098-2106.
- [3] 聂李红, 徐绍平, 苏艳敏, 等. 低浓度煤层气提纯的研究现状[J]. 化工进展, 2008, 27(10): 1505-1511.
- [4] Thomas E Rufford, Guillaume C Y Watson, Thomas L Saleman, et al. Adsorption equilibria and kinetics of methane+nitrogen mixtures on the activated carbon norit RB3[J]. Ind Eng Chem Res, 2013, 52: 14270-14281.
- [5] Gu Min, Zhang Bo, Qi Zhendong, et al. Effects of pore structure of granular activated carbons on CH_4 enrichment from CH_4/N_2 by vacuum pressure swing adsorption[J]. Separation and Purification

Technology, 2015, 146: 213-218.

- [6] José A C Silva, Alexandre Ferreira, Patricia A P Mendes, et al. Adsorption equilibrium and dynamics of fixed bed adsorption of CH_4/N_2 in binderless beads of 5A zeolite[J]. Ind Eng Chem Res, 2015, 54: 6390-6399.
- [7] Mulgundmath V P, Tezel F H, Hou F, et al. Binary adsorption behaviour of methane and nitrogen gases[J]. J Porous Mater, 2012, 19: 455-464.
- [8] Yang Jiangfeng, Zhao Qiang, Xu Hong, et al. Adsorption of CO_2 , CH_4 , and N_2 on gas diameter grade ion-exchange small pore zeolites[J]. Journal of Chemical & Engineering Data, 2012, 57: 3701-3709.
- [9] 张倬铭, 杨江峰, 陈杨, 等. 一维直孔道 MOFs 对 CH_4/N_2 和 CO_2/CH_4 的分离[J]. 化工学报, 2015, 66(9): 3549-3555.
- [10] Liu L, Nicholson D, Bhatia S K. Adsorption of CH_4 and CH_4/CO_2 mixtures in carbon nanotubes and disordered carbons: A molecular simulation study[J]. Chemical Engineering Science, 2014, 121: 268-278.
- [11] Bei Liu, Berend Smit. Molecular simulation studies of separation of CO_2/N_2 , CO_2/CH_4 , and CH_4/N_2 by ZIFs[J]. J Phys Chem C, 2014, 114: 8515-8522.
- [12] Gupta A, Chempath S, Sanborn M J, et al. Object-oriented programming paradigms for molecular modeling[J]. Molecular Simulation, 2003, 29: 29-46.
- [13] Wang W, Peng X, Cao D. Capture of trace sulfur gases from binary mixtures by single-walled carbon nanotube arrays: A Molecular Simulation Study[J]. Environmental Science & Technology, 2011, 45: 4832-4838.
- [14] Lei G, Liu C, Xie H, et al. Removal of hydrogen sulfide from natural gas by the graphene-nanotube hybrid structure: A molecular simulation[J]. Chemical Physics Letters, 2014, 616/617: 232-236.
- [15] Huang W, Zhou X, Xia Q, et al. Preparation and adsorption performance of Gro@Cu-BTC for separation of CO_2/CH_4 [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2014, 53: 11176-11184. ■

浙江力普石墨粉碎球形化生产线点“墨”成金

石墨是一种战略资源, 素有“黑金子”的美称, 用途广泛, 在发达国家, 石墨已成为新能源材料的代表。石墨销售价格根据颗粒大小和纯度不同而有所差异: 颗粒越大、纯度越高的石墨价格越贵, 所以选用专业加工设备至关重要。

我国石墨储量居世界前列, 但石墨粉的粉碎技术一直比较落后, 往往是将粗加工石墨粉出口到国外进行再加工, 然后再从国外进口使用, 导致成本增加、利润降低。如何改变这一现状, 将石墨资源优势转化为经济优势一直是困扰行业发展的难题。

国家高新技术企业、中国粉碎技术领航者——浙江力普粉碎设备有限公司发挥自身长期从事粉碎设备行业累积的经验优势, 根据用户实际需求研制出省级新产品试制计划项目“GCL 系列石墨粉碎球形化生产线”(项目编号: 2016D60SA642837), 为国内的石墨粉碎深加工行业解决了上述难题, 成为行业的佼佼者。该生产线自主创新设计, 采用系列微粉机和大小涡轮分级机的优化配置, 解决了生产

线上下游产量的衔接问题; 不同规格的分级机能够更好地匹配大小微粉磨主机, 粉碎球化系统由多套气流涡旋微粉机和涡轮分级机组成, 通过连续的粉碎、球形化筛分, 提高分级精度, 从而提高球化成品率; 研制的负压除尘回收系统, 采用自动加料系统和风网系统, 将生产线中的全部尾粉出口统一收集, 提高生产线的自动化程度, 防止粉尘污染。这一成果目前已经在杭州通过省级新产品鉴定, 专家认为该项目产品技术处于国内同类产品领先水平。

该生产线自试制投产以来已在我国的黑龙江、内蒙古、山东、吉林、湖北、湖南等石墨盛产地得以广泛使用, 深受用户好评。同时, 还吸引了日本、巴西的外商前来采购。这些外商现场带料试验, 结果表明由此生产线加工的石墨微粉精度更好、振实密度高、球形度理想、产品成品率高、粒度集中、耗能可降低 20% 左右。如今, 浙江力普已成为国内外多家厂商设计生产石墨成套加工设备、解决天然石墨精细加工粉体整体方案的供应商。(丁文)