

舰船空气净化材料吸附 CO₂ 的分子模拟研究

李跃华 徐筱欣

上海交通大学 动力装置及其自动化研究所, 上海 200240

摘要: 以往很少考虑舰船空气净化装置的 CO₂ 在空气中被吸附的能力及其吸附量随温度变化的情况。创新地将计算机分子模拟技术引进舰船设备研究领域, 运用 Materials Studio 分子模拟软件建立了 13X-APG 分子筛的模型。采用分子模拟中比较常用的蒙特卡洛方法, 对大量的分子构型进行重要性抽样, 选择被接受的构型, 产生平衡系统。借此验证分子筛和 CO₂ 的力场, 并在此基础上模拟 CO₂ 在空气中被吸附的情况及其在 20~40℃ 范围内吸附量的变化情况。模拟结果表明: 13X-APG 分子筛主要吸附 CO₂, 并且随着温度的增加, CO₂ 吸附量从 20℃ 时的 127.3 mg/g 下降到了 40℃ 时的 108.5 mg/g。可见舰船空气净化装置可以使用分子筛来吸附 CO₂, 但温度对其吸附量有一定的影响。

关键词: 舰船; 空气净化; 分子模拟; 13X-APG 分子筛; 蒙特卡洛模拟

中图分类号: U664.8

文献标志码: A

文章编号: 1673-3185(2012)01-105-05

Molecular Simulation Research on Carbon Dioxide Adsorption by Warship Air Purifying Material

Li Yue-hua Xu Xiao-xin

Institution of Power Plant and It's Automation, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China

Abstract: Usually, it is barely taken into account in warship air-purifying equipment that CO₂'s adsorption performance varied with temperatures. The technique of molecular simulation was introduced into the field of warship device researching. The absorbing model of 13X-APG zeolite was constructed by the Materials Studio software. With common used Monte Carlo method, the appropriate molecular configurations were filtered and sampled by the principle of importance. Subsequently, the balanced system was built up and the force field of zeolite and CO₂ was testified. The simulation of CO₂ adsorption behavior varied as the temperature changed from 20℃ to 40℃. The results indicate that 13X-APG zeolite mainly adsorb CO₂ but its adsorption amount decreases from 127.3 mg/g to 108.5 mg/g when the temperature increases from 20℃ to 40℃. Hence, 13X-APG zeolite can be used to adsorb CO₂. Nevertheless the temperature will influence its adsorption amount, which should be regarded during the practical research.

Key words: warship; air purification; molecular simulation; 13X-APG zeolite; Monte Carlo simulation

1 引言

在舰艇上, CO₂ 是一种有害气体。大气中的 CO₂ 浓度通常为 0.03%, 舰艇上该气体的安全浓度通常为 0.5%~1.0%^[1]。在其浓度高于这一范围时, 艇员就会感到不适, 甚至是难以完成工作。因此, 当舰艇上的 CO₂ 浓度超标时, 必须采用一定的去除技术以降低浓度。

目前, 舰艇上采用的空气净化装置对 CO₂ 的吸收主要是通过吸收剂来完成。曾有人进行过一项统计: 美国和英国的核潜艇主要使用一乙醇胺 (MEA) 吸收 CO₂; 法国海军核潜艇采用分子筛吸附 CO₂; 东欧和前苏联国家的常规潜艇一般采用超氧化物 (超氧化钾或超氧化钠) 吸收 CO₂ 并释放 O₂, 也有采用 MEA 的。

对于动力系统在某一封闭的箱装体内运行的

收稿日期: 2011-09-05

作者简介: 李跃华 (1986-), 男, 硕士研究生。研究方向: 船舶动力装置。E-mail: jmlyh666@163.com

徐筱欣 (1950-), 男, 副教授, 硕士生导师。研究方向: 船舶动力装置。E-mail: xuxx@sjtu.edu.cn

通信作者: 徐筱欣。

情况,由于CO₂的成分也比较高,其内部气体在排出到舱室之前必须经过净化处理,以达到舱室排放要求。孟帅等^[2]研制了用于该场合的空气净化器,吸附CO₂的材料主要也是分子筛。

沸石是一种重要的分子筛,是结晶态的硅酸盐或硅铝酸盐,由硅氧四面体或铝氧四面体通过氧桥键相连而形成分子尺寸大小(通常为0.3~2.0 nm)的孔道和空腔体系,从而具有筛分分子的特性。

生产厂商提供的各种分子筛对CO₂的吸附量通常是在25℃下测得。而对于舰船,无论是用于净化舱室空气还是净化箱装体之类的密闭环境,其压力约为1个大气压,但温度有可能会不同。因此,有必要研究分子筛在1个大气压左右、不同温度下的CO₂吸附性能。另外,孟帅等人开发的空气净化装置在吸附CO₂时,往往还要面临空气中大量的N₂、O₂以及少量CO、C_xH_y等的竞争。因此,研究其竞争吸附性能同样非常重要。

吸附CO₂最常用的分子筛为13X或13X-APG分子筛,后者为应用于空分领域的专门分子筛,但二者的结构分子式一样。本文将着重分析13X-APG分子筛在不同温度下的CO₂吸附性能和竞争吸附性能。

分析采用的方法是计算机分子模拟下的蒙特卡洛方法^[3-4]。所谓分子模拟^[5],是指利用量子力学或经典牛顿力学的知识,从微观层面模拟某些分子或粒子,研究其微观活动,进而体现其宏观性质。量子力学法适用于简单的分子或电子数目较少的体系,在实际运用中,一般使用经典力学方法,借助于分子的立场来模拟。本文应用的蒙特卡洛方法就是在经典的分子力学基础上,结合统计力学中概率分配原理后得出。

模拟中采用的软件为美国Accelrys公司的Materials Studio(MS)软件。

2 13X-APG 分子筛建模

13X-APG分子筛属于NaX分子筛,Si为+4价,硅氧四面体没有骨架外阳离子,Al为+3价,所以,1个铝氧四面体外得有1个骨架外阳离子Na⁺来平衡。根据文献^[6],13X-APG分子筛的模型分子式为Na₃₆Al₈₆Si₁₀₆O₃₈₄·265H₂O。去掉结晶水后,在MS中建立含有86个AlO₂,106个SiO₂的晶胞,Al和Si骨架外的86个Na使用MS自带的Sorption模块下的Locate子模块吸附,并用Forcite模块优化几何模型。最后得到13X-APG分子筛的一个晶胞,晶胞参数为: $a=b=c=25.028 \text{ \AA}$, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ (a 、 b 、 c 为晶胞边长,90°说明晶胞为四方体)。

由于分子筛骨架原子数目较大,需要从模型中切取3簇小模型,使用MS中的Dmol³模块计算3簇模型的静电势(Electro-static Potential, ESP)电荷值^[7]。最后分别取三者的平均值,得到的计算结果如表1所示。

表1 13X-APG 分子筛原子电荷
Tab.1 Atomic charge in 13X-APG zeolite

原子	电荷
Na	0.396 3
Al	0.772 0
Si	0.242 2
O	-0.328 5

CO₂模型比较常用,根据文献^[8],CO₂的模型参数如表2所示。

表2 CO₂的模型参数
Tab.2 Parameters of Molecular Model of CO₂

C=O 键长/nm	C=O=C 键角/(°)	C 电荷	O 电荷
0.117 9	179.997	0.72	-0.36

3 巨正则系综蒙特卡洛模拟

蒙特卡洛(Monte Carlo, MC)算法是一种统计意义上的算法,具有较大的随机性。在重要抽样的分子模拟中,MC通过改变当前体系里粒子的位置、朝向和构象,例如旋转、平移和交换粒子,得到粒子的新构型。新的构型会对应粒子新的能量,通过比较新旧构型能量的变化情况来决定这个新的构型是否被接受,其是以概率1完全接受,还是以某一小于1的概率接受。重复这样的步骤,收集每一个被接受的构型。对于每一个被接受的构型,计算其某些物理量(如总能量、均方根位移等)的平均值,如果这些物理量的平均值最后是收敛的,就说明产生了可靠的平衡系统。

在本文的模拟中,假定CO₂为刚性,分子筛和CO₂之间以及CO₂彼此之间通过原子间非键能发生作用,也就是范德华力和静电力作用下的势能,分别用Lennard-Jones(LJ)势和Coulombic势来描述。二者组合起来便是:

$$u_{ij} = \sum_{ij} \left\{ 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \right\} \quad (1)$$

式中,“+”前为LJ势(范德华力产生的势能),“+”后为Coulombic势(静电力产生的势能);下标 i 、 j 均代表2个粒子,它们可能相同,也可能不同; r_{ij} 为粒子之间的距离; ϵ_0 为真空介电常数,具体数值为 $\epsilon_0 = 8.854 \times 10^{-12} \text{ C}^2 \text{ N}^{-1} \text{ m}^{-2}$; ϵ_{ij} 和 σ_{ij} 为粒子之间相互作用的能量参数和尺寸参数(它们也是软件进行分子模拟时力场的主要参数),特别是在 i

和 j 不相同, ε 和 σ 往往要采用某种方式来估计, 2 种常用的估算公式如式(2)、式(3)所示。

另外, 值得一提的是, 本文使用的 MS 模拟软件的力场参数通常以 σ 和 ε/k_B 表示。其中 k_B 为玻尔兹曼常数, 单位为 J/K; ε/k_B 的单位为 K。

13X-APG 分子筛采用 MS 自带的 UFF 和 Dreiding 力场, UFF 不同原子间 σ 和 ε 的混合规则为:

$$\sigma_{ij} = \sqrt{\sigma_i \sigma_j} \quad \varepsilon_{ij} = \sqrt{\varepsilon_i \varepsilon_j} \quad (2)$$

Dreiding 力场的混合规则为:

$$\sigma_{ij} = \frac{\sigma_i + \sigma_j}{2} \quad \varepsilon_{ij} = \sqrt{\varepsilon_i \varepsilon_j} \quad (3)$$

本文介绍的模拟是以软件给定的概率旋转、平移和交换吸附质分子(CO₂、N₂、O₂), 然后再与原构型相比, 计算二者势能的差值 Δu , 即利用式(1)计算新旧构型的势能差。若 $\Delta u \leq 0$, 则完全接受这个新构型; 若 $\Delta u > 0$, 则并不是一味地拒绝, 而是让系统另外产生一个小于 1 的随机数 p , 用玻尔兹曼因子 $\exp(-\Delta u/k_B T)$ 与这个 p 比较, 若其大于等于 p , 则这个新构型以概率 $\exp(-\Delta u/k_B T)$ 被接受, 若小于 p , 则拒绝, 构型不做改变(其中 T 为系统温度)。如此往复计算 300 万步, 直至能量值收敛、系统达到平衡。其中, 前 150 万步用于使系统达到平衡, 后 150 万步用于取点, 统计各种热力学物理量。计算 Δu 时, 会涉及到计算式(1)中加号后的静电作用, 模拟中采用 Ewald 于 1921 年提出的 Ewald 求和法进行, 其截断半径为 12.5×10^{-10} m, 计算精度为 4.186 J/mol, “+”前面的 LJ 势主要是力场参数的改变。

4 结果与讨论

4.1 验证力场

本文 CO₂ 采用的力场为 UFF 力场, 具体的力场参数如表 3 所示。分子筛采用 UFF 和 Dreiding 力场时, 最后的 CO₂ 吸附量是不一样的, 所以有必要事先验证合适的分子筛力场, 其力场参数如表 4 所示。

根据这些参数, 在 25°C(298 K)下, 分别做出分子筛使用 UFF 力场和 Dreiding 力场时其 CO₂ 吸附量随压力变化的情况, 即其等温吸附线, 如图

表 3 CO₂ 的力场参数

Tab.3 Force field parameters of CO₂

	$\sigma/10^{-10}/\text{m}$	$\varepsilon/k_B/\text{K}$
C	3.851	52.841
O	3.500	30.195

表 4 分子筛所使用的力场参数

Tab.4 Force field parameters of zeolite

	UFF 力场		Dreiding 力场	
	$\sigma/10^{-10}/\text{m}$	$\varepsilon/k_B/\text{K}$	$\sigma/10^{-10}/\text{m}$	$\varepsilon/k_B/\text{K}$
Na	2.983	15.097	3.144 0	251.62
Al	4.999	254.14	4.390 0	156.01
Si	4.295	202.31	4.270 0	156.01
O	3.500	30.195	3.404 6	48.161

1 所示。图中包括了在 33.320 kPa、60 kPa、101 kPa 和 298 K 下 13X-APG 分子筛吸附 CO₂ 的实测值, 具体数据如表 5 所示(数据来源于环球分子筛有限公司)。

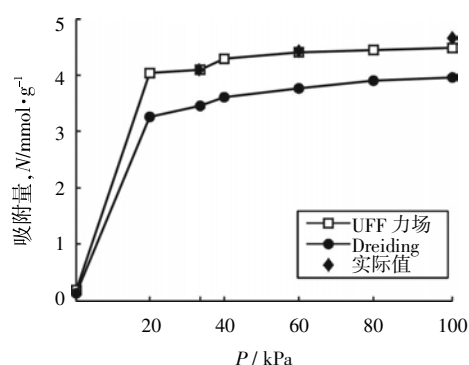


图 1 2 种力场下分子筛对 CO₂ 的模拟吸附量与实际值比较
Fig.1 Comparison of simulated and actual values of CO₂ adsorption using the UFF and Dreiding force field

表 5 13X-APG 分子筛吸附 CO₂ 的实际值

Tab.5 Actual CO₂ value absorbed by 13X-APG zeolite

压力/kPa	CO ₂ 吸附值/mmol·g ⁻¹
33.32	4.091
60	4.432
101	4.659

不难看出, 分子筛采用 Dreiding 力场时, 模拟的 CO₂ 吸附量要比实际值小很多, 而采用 UFF 力场则基本吻合。因此, 在后面的模拟当中, 选择的分子筛力场为 UFF 力场(表 4), 选择的 CO₂ 力场也为 UFF(表 3)。

4.2 空气中 CO₂ 的吸附模拟

由于空气净化器使用环境不同, 从陆上试验到装船实用, 一般温度不同, 因此温度对吸附量的影响还有待确认。另外, 空气中 N₂ 和 O₂ 的含量约占 99%, CO₂ 只是极小一部分, 吸附的时候, CO₂ 还要面临 N₂ 和 O₂ 的竞争。本节将通过使用上节验证过的力场, 研究分子筛在 20~40°C 范围内与 N₂、O₂ 的竞争吸附性能。

事实上, 舰船密闭环境的空气中除以上 3 种气体外, 还有 CO 以及柴油挥发出来的烃类气体, 但

这些气体所占的比重与 CO_2 相比都极小,因此模拟时忽略了。根据文献[9], CO_2 的浓度通常在 1.2%~1.4%之间,本次模拟以 1.4%计算。另外,考虑到密闭环境中机组运行时需要很小的真空度,本次模拟的总压以 100 kPa 计算。表 6 所示为舰船密闭环境中各气体的组成。

表 6 舰船密闭环境中气体的组成
Tab.6 Air composition in warship closed environment

	组分/%	分压/kPa
N_2	77.8	77.8
O_2	20.8	20.8
CO_2	1.4	1.4

模拟时, N_2 和 O_2 采用联合原子 TraPPE 力场^[10],用球形粒子表示,其 LJ 参数如表 7 所示。

表 7 N_2 和 O_2 的力场参数
Tab.7 Force field parameters of N_2 and O_2

	$\sigma \times 10^{-10}/\text{m}$	$\varepsilon/k_B/\text{K}$
N_2	3.798 0	71.411
O_2	3.467 0	106.69

表 8 所示为 N_2 、 O_2 、 CO_2 在各自分压下,以混合空气形式在 13X-APG 分子筛中的竞争吸附情况,它用 2 种单位显示气体的吸附量:一种是每个分子筛晶胞吸附的气体分子数(也是模拟软件直接显示的单位);另一种是每克分子筛吸附的气体毫摩尔数。表 9 所示为在各自分压下, N_2 、 O_2 、 CO_2 在 13X-APG 分子筛中的单组份吸附情况,同样也用 2 种单位表示气体的吸附量。

表 8 混合气体在分子筛中的竞争吸附量
Tab.8 Competition adsorption amount of gas mixture in zeolite

	每个分子筛晶胞吸附的气体分子数					吸附量/ $\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$				
	20℃	25℃	30℃	35℃	40℃	20℃	25℃	30℃	35℃	40℃
CO_2	38.813	37.375	36.513	34.581	33.055	2.894	2.787	2.722	2.578	2.465
N_2	0.583	0.580	0.494	0.494	0.481	0.043	0.043	0.037	0.037	0.036
O_2	0.347	0.314	0.306	0.282	0.275	0.026	0.023	0.023	0.021	0.021

表 9 单组份气体在分子筛中的吸附量
Tab.9 Adsorption amount of pure gas in zeolite

	每个分子筛晶胞吸附的气体分子数					吸附量/ $\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$				
	20℃	25℃	30℃	35℃	40℃	20℃	25℃	30℃	35℃	40℃
CO_2	38.597	36.463	35.712	34.047	31.023	2.878	2.719	2.663	2.539	2.313
N_2	1.260	1.168	1.063	1.006	0.906	0.094	0.088	0.079	0.075	0.068
O_2	0.601	0.542	0.500	0.452	0.415	0.045	0.040	0.037	0.037	0.031

图 2 所示为混合气中 CO_2 和单组份 CO_2 在分子筛中的吸附情况。图 3 所示为混合气中 N_2 、 O_2 和其单组份时的吸附情况。

由表 8 可见,混合气在经过分子筛后,与 CO_2 相比, N_2 与 O_2 的吸附量只是极小的一部分,几乎

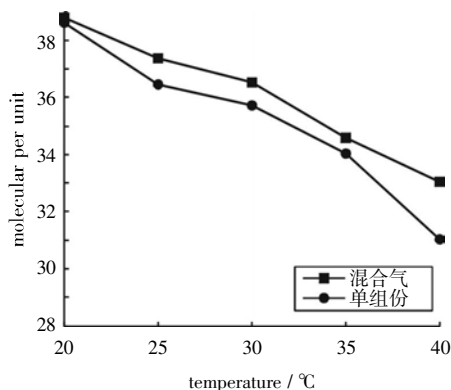


图 2 混合气 CO_2 和单组份 CO_2 在分子筛中的吸附情况
Fig.2 CO_2 absorbed amount by zeolite in the form of pure and mixed gas

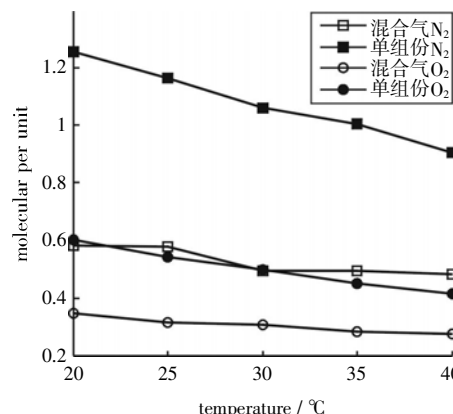


图 3 混合气中 N_2 、 O_2 和其单组份时的吸附情况
Fig.3 N_2 and O_2 absorbed amount by zeolite in the form of pure and mixed gas

可以认为 N_2 和 O_2 不被分子筛吸附。这也为分子筛作为舰船空气净化器的吸附材料提供了可能。

结合表 8、表 9 和图 2、图 3 还可发现,不管是 CO_2 还是 N_2 、 O_2 , 不管是混合气体还是单组份气

体,它们的吸附量随着温度的升高都在减小,这是因为气体在分子筛上的吸附为物理吸附,温度升高吸附量便会下降。具体到混合气 CO₂,随着温度的升高,其吸附量从 20℃时的 2.894 mmol/g 下降到了 40℃时的 2.465 mmol/g,也就是从 127.3 mg/g 下降到了 108.5 mg/g,降幅达 14.8%。应该说这个降幅还是非常大的,对于在常温下做实验的样机,这样的降幅必须予以考虑。

另外,混合气中 CO₂ 的分压是 1.4 kPa,单独测 1.4 kPa 下单组份 CO₂ 的吸附情况时(图 2),CO₂ 在混合气中要比其单组份情况下吸附的量多,但不是特别明显。而 N₂ 和 O₂ 在单组份时则要比在混合气中被吸附的更多(图 3)。对于 N₂ 和 O₂ 而言,虽然它们的分压高,但因其本身就属于不被吸附的一类,因而在混合气情况下,分子筛中大部分的吸附位都被 CO₂ 所占据,留给它们的吸附位显然就少了。而对于 CO₂ 来说,分子筛的大部分活性位都被其占据,O₂ 和 N₂ 只占据极少的活性位。但随着 CO₂ 吸附的增加,一部分 O₂ 和 N₂ 分子也会吸附在 CO₂ 分子上,根据文献[11]的观点,此时的吸附更多的是由于 O₂ 和 N₂ 在分压上占据的绝对优势所带来的一种堆积效应,从而为 CO₂ 的进一步吸附提供了少量的活性位。也就是说,CO₂ 不仅受分子筛骨架和自身的作用,还受已经吸附上来的 N₂ 和 O₂ 分子的影响。因此,CO₂ 在混合气中的吸附量反而会有少量的上升,这一点也符合该文献所提到的低压下流体之间相互作用影响吸附量的观点。当然,这些都只是理论的分析,实际结果还有待于实验验证。

5 结 论

从某种程度上说,舰船上应用的空气净化装置材料的选择要比净化装置本身结构的设计更加重要。即使是同一种吸附剂,在不同温度下,其吸附 CO₂ 的性能也会有所差异。本文选择了一种微观层面上的模拟,得到了一些重要结果:

1) 13X-APG 分子筛对 CO₂ 有着良好的吸附效果。对于混有 1.4%CO₂ 的空气而言,在总压为 100 kPa 的情况下,CO₂ 的吸附量能达到 108.5~127.3 mg/g。

2) 该分子筛对空气中 N₂ 和 O₂ 的吸附量极小,可以认为是不吸附 N₂ 和 O₂。

3) 温度对 13X-APG 分子筛的 CO₂ 吸附效果有一定的影响,在 20~40℃温度范围内,吸附量减小了 15%。因此,在设计,尤其是选择吸附材料时,要充分考虑到温度的影响。

参考文献:

- [1] 彭光明. AIP 潜艇舱室大气环境控制系统研究[J]. 中国舰船研究,2006,1(2):62-65.
PENG G M. A Study on the cabin atmosphere control system of AIP submarines[J]. Chinese Journal of Ship Research,2006,1(2):62-65.
- [2] 孟帅,徐筱欣. 船用装置三维流场的模拟研究[J]. 风机技术,2010(3):22-25.
MENG S, XU X X. Numerical research on 3-D flow field for marine machinery[J]. Compressor, Blower & Fan Technology,2010(3):22-25.
- [3] 陈正龙,徐为人,汤立达. 分子模拟的理论与实践[M]. 北京:化学工业出版社,2007.
- [4] 姚敏强,程智斌,董红. 武器任意攻击角下舰艇的不沉性概率计算[J]. 中国舰船研究,2009,4(1):47-51.
YAO M Q, CHENG Z B, DONG H. Calculation of the insinkability probability for ships in any attack angles[J]. Chinese Journal of Ship Research,2009,4(1):47-51.
- [5] XIONG Y Z, SHEN X Z, ZHOU H, et al. Molecular simulation of pyridine derivatives sorption in faujasite zeolite [J]. Computers and Applied Chemistry,2008,25(12):1553-1556.
- [6] 黄艳芳,马正飞,刘晓勤,等. LTA 和 FAU 型分子筛吸附 CO₂ 力场的研究[J]. 计算机与应用化学,2010,27(6):759-763.
HUANG Y F, MA Z F, LIU X Q, et al. Force field study of adsorption of CO₂ in LTA and FAU zeolites[J]. Computers and Applied Chemistry,2010,27(6):759-763.
- [7] 朱玉俊,黄永明,胡军,等. 三维共价有机框架材料吸附分离 CO₂-CH₄ 的计算机模拟——CO₂ 电荷模型的影响[J]. 华东理工大学学报(自然科学版),2011,37(1):8-15.
ZHU Y J, HUANG Y M, HU J, et al. Computer simulation of CO₂-CH₄ adsorption and separation in 3D-COFs—effect of CO₂ charge models[J]. Journal of East China University of Science and Technology (Natural Science Edition), 2011, 37(1): 8-15.
- [8] FURUKAWA H, YAGHI O M. Storage of hydrogen, methane, and carbon dioxide in highly porous covalent organic frameworks for clean energy applications[J]. Journal of the American Chemical Society,2009,131(25):8875-8883.
- [9] 徐筱欣,施锡钜. 某空气净化器净化材料筛选和阻力特性试验研究[J]. 实验室研究与探索,2004,23(7):14-16.
XU X X, SHI X J. Experimental study on depuration materials selection and resistance characteristic of a certain air depuration device[J]. Research and Exploration in Laboratory,2004,23(7):14-16.
- [10] TAKABA H, MATSUDA E, NAIR B N, et al. Molecular modeling of gas permeation through an amorphous microporous silica membrane[J]. Journal of Chemical Engineering of Japan,2002,35(12):1312-1321.
- [11] GARBEROGLIO. Computer simulation of the adsorption of light gases in covalent organic frameworks[J]. Langmuir,2007,23(24):12154-12158.

[责任编辑:张智鹏]