

文章编号: 1005-8893 (2004) 04-0001-04

分子动力学研究气体膜分离过程的模型构建

钟 璟¹, 夏 庆¹, 赵素梅²

(1. 江苏工业学院 化学工程系, 江苏 常州 213016)

摘要: 利用分子模拟手段, 研究了氮气/丙酮混合气体透过二氧化硅陶瓷膜的渗透过程。主要探讨了计算模块的选取, 参数的确定及计算模型的建立, 为分子模拟手段在气体膜分离领域的应用提供基础。模拟过程显示: 氮气和丙酮开始先向膜表面扩散, 然后丙酮在膜孔内发生单层和多层吸附, 出现毛细管冷凝现象, 最终膜孔被丙酮“占据”。模拟结果所示的气体扩散过程与文献报道的实验结果基本一致。

关键词: 分子动力学; 氮气/丙酮; 二氧化硅膜; 计算模型

中图分类号: O 604; TQ 028.8

文献标识码: A

分子模拟是在分子或原子水平上描述分子或原子簇的结构与行为的计算机模拟手段, 包括量子力学、分子力学、分子动力学、布朗动力学与蒙特卡罗等方法。利用这些方法可计算体系的热力学、动力学、结构性质, 描述体系的静态和动态的性质和行为。近20年来, 计算机技术的发展给分子模拟工作的开展提供了很好的计算基础。利用分子模拟不仅可以对许多宏观物理化学现象作出微观上的解释, 而且可以对目前真实实验中各种极端条件下无法获得的许多信息给出可靠的预测, 是理论与实际之间的一个桥梁^[1]。

20世纪90年代, 分子模拟法开始应用于气体膜分离领域。早期研究集中在采用蒙特卡罗法(MC)研究无机气体小分子(如: O₂, N₂, H₂)透过高分子膜的扩散和吸附行为, 以期选择适用于特定气体分离的膜材料^[2,3]。近年来, 对有机分子透过高分子膜的分子模拟研究也有文献报道, 国内学者也开始关注分子模拟在膜分离领域的研究^[4], 但研究只局限在少数几种气体; 采用分子动力学(MD)模拟研究气体小分子通过无机膜的扩散机理, 预测分离因子和渗透通量, 研究膜材料与气体的亲合性是20世纪90年代中后期兴起的一个

研究方向。

目前报道的研究主要分为两大类: 一类是研究以温室气体分离为背景的CO₂/N₂体系及单个无机小分子: He、H₂、O₂等透过SiO₂膜、NaY膜、ZSM-5型分子筛膜、炭膜的扩散和吸附行为^[5~9]; 另一类是研究可凝性有机蒸气(CH₄, C₃H₈/C₃H₆, n-C₄H₁₀/iso-C₄H₁₀, C₁-C₄烃)透过SiO₂膜, ZSM-5型分子筛膜, 沸石膜的扩散和吸附行为^[10~16]。近年来, 商业模拟软件如: Materials Studio, Cerius², Hyperchem, Biosym等促进了分子模拟在膜分离领域的应用, 但利用商业软件中平衡动力学的方法研究非平衡体系是否可靠还有待验证, 同时如何合理使用商业软件建立符合真实情况的模型, 如何选择计算模块也是一个重要问题。

本文以氮气/丙酮混合气体透过二氧化硅陶瓷膜的渗透过程为研究体系, 讨论Materials Studio软件研究此过程时计算模块的选取, 参数的确定及计算模型的建立, 为分子模拟手段在气体膜分离领域的应用提供基础。

收稿日期: 2004-09-02

基金项目: 江苏省社会发展基金(BS2001038); 江苏省自然科学基金创新人才项目(BK2003402);

国家自然科学基金(20406007)资助项目

作者简介: 钟璟(1972-), 女, 浙江湖州人, 副教授, 博士; 2-本院2003届本科毕业生。

1 计算软件

Materials Studio 是 Accelrys 公司专门为材料科学领域研究者开发的一款可在微机上运行的分子模拟软件, 是 Cerius² 软件的微机版。它可以帮助化学及材料科学的研究者们更方便地建立三维结构模型, 并对晶体、无定型以及高分子材料的性质及相关过程进行深入的研究。本院购买的软件主要包含 4 个模块: Materials visualizer、Discover、Amorphous Cell 和 COMPASS。

Materials visualizer 提供了构搭建分子、晶体及高分子材料结构模型所需要的所有工具; Amorphous Cell 主要应用于无定型态物质的计算。模拟的内容包括了聚合物, 固体及表面, 晶体与衍射, 化学反应等材料和化学研究领域的主要课题; Discover 可用于周期性和非周期性结构的计算; COMPASS 可用于凝聚态物质的计算。

2 计算模型建立

由于分子模拟研究的是微观情况, 对于混合气体透过二氧化硅膜的渗透过程, 只能选取很短的一段膜建立模型进行研究, 所以确定采用周期性结构进行研究。

计算模型中最重要的是确定计算所用的二氧化硅膜的晶型和结构。由于实际制膜都要涉及烧结过程, 所以模拟计算使用的膜是通过将系统给定的方石英“高温煅烧”打散其结构获得的^[9]。具体煅烧方法是: 对方石英进行一定条件下的动力学模拟, 温度由 300 K 慢慢升到 2 000 K, 每次增加 100 K, 然后再从 2 000 K 一次性突然将其降低到 300 K; 膜孔是通过直接在煅烧后的材料上随机“打洞”获得。“打洞”时先选定膜中央的约成圆柱体的原子然后删除, 接着检查膜的组成, 通过删除个别原子以维持膜中硅氧原子的比例, 最后调节链接。洞的大小可根据实际的膜孔径大小调节 (结果见图 1)。

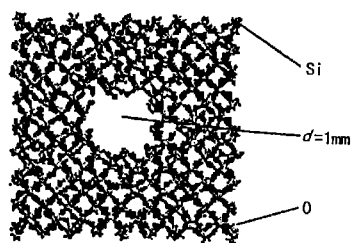


图 1 模拟使用的 SiO₂ 膜模型

Fig. 1 SiO₂ model used in MD simulation

鉴于实际的气体膜渗透过程是压力推动过程——混合气体透过膜孔进行分离, 在膜的另一侧抽真空, 所以周期性元胞中应包括 3 部分: 气体部分, 膜和真空部分。Materials Studio 软件中自身建立的周期性结构是 x , y , z 全方向的周期性结构, 而 z 轴方向的周期性结构使得建立的模型不符合实际情况, 整个体系无压力差。文献 [17] 的做法是: 首先考虑在原有的模型基础上加一个一定厚度的二氧化硅盖子 (见图 2), 但在动力学计算后发现, 计算时间太长, 可能是由于体系的原子数太多; 同时发现两层二氧化硅之间距离太短, 不能达到足够的真空情况。为解决这些问题, 将盖子改成氦原子组成, 这样可以减少总原子数, 降低系统的计算量, 提高计算速度; 同时氦层与二氧化硅膜之间的距离定为 2.5 nm, 基本保证渗透侧是真空环境 (见图 3)。

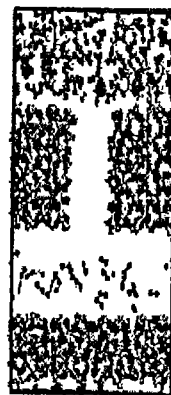


图 2 计算元胞 (SiO₂ 盖子)

Fig. 2 Calculation cell
(use SiO₂ as cover)

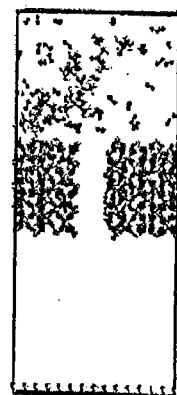


图 3 计算元胞 (He 盖子)

Fig. 3 Calculation cell
(use He as cover)

3 计算方法

采用美国 Accelrys 公司的 Materials Studio 2.2 版软件包对氮气/丙酮 (N₂/C₃H₆O) 体系通过二氧化硅 (SiO₂) 膜的扩散情况进行 MD 计算。模拟采用 N (粒子数)、 V (体积)、 T (温度) 确定的正则系综, 温度控制采用 Andersen 方法, 碰撞频率为每 143 步一次; 气相侧压力的调节通过改变气体部分盒长即混合气体的密度实现, 压力值可通过维里方程进行计算。积分采用 Velocity Verlet 方法, 时间步长为 1 fs, 每隔 500 步收集一次骨架。力场选用适合于凝聚态计算的 COMPASS 力场。使用周期性边界条件。

对于 N₂/C₃H₆O 气相部分, 模拟盒内共放置了 60 个分子, N₂/C₃H₆O 比例 4:1。先确定 a , b

方向的盒长,以期与膜保持一致。再根据不同温度下体系的密度及体系的压力调节盒长 c ,然后进行一定模拟时间长度的预平衡。将预平衡后的气相部分、二氧化硅膜及氮气盖叠加在一起构成一扩散模型,控制膜与氮气盖之间的真空高度定为2.5 nm,然后进行0.1~5 ps时间的预平衡,作为扩散研究的初始模型。

4 模拟结果与讨论

图4描述的是288 K条件下 N_2/C_3H_6O 混合气体透过 SiO_2 膜在不同模拟时间的瞬时分布。从图中可以看出,随着模拟时间的增加,氮气分子逐渐透过膜孔,而丙酮分子在模拟时间内未见透过,只是在膜表面和孔内聚集。

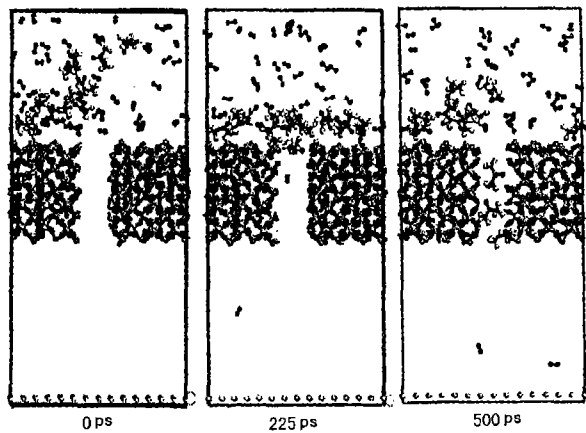


图4 N_2/C_3H_6O 混合气体透过 SiO_2 膜的动力学模拟结果
(N_2/C_3H_6O 比例4:1,气体部分盒长为2 nm,温度为288 K,膜孔径为1 nm)

Fig. 4 Dynamic behavior of N_2/C_3H_6O mixture through the SiO_2 membranes (ratio of N_2/C_3H_6O : 4:1, cell length of gas phase:2 nm,temperature:288 K,membrane pore size:1 nm)

表1统计了模拟过程中进入膜孔内和透过膜孔的气体数目随时间的变化情况。从表中数据可以看出,在模拟的初始阶段,无丙酮和氮气分子进入膜孔或透过膜;当模拟至75 000步(对应75 ps),有氮气分子进入膜孔,并在短时间内有1个氮气分子透过膜孔,而丙酮分子只是向膜表面聚集(“吸附”);当模拟进行到268 000步时(对应268 ps),丙酮分子开始进入膜孔,且随着时间的延长,进入的数目逐渐增加。当膜孔内丙酮分子增加至3个以后,不再有氮气分子进入膜孔或透过膜。

模拟的结果反映的扩散过程为:氮气和丙酮开始先向膜表面扩散,然后丙酮在膜孔内发生单层和多层吸附,出现毛细管冷凝现象,最终膜孔被丙酮

“占据”,此时氮气是溶解在丙酮分子中透过膜。由于288 K时,氮气的溶解性较差,所以出现毛细管冷凝现象后,基本无氮气透过膜。此模拟过程与黄培^[18]报道的 N_2/C_3H_6O 混合气体透过($-Al_2O_3$ 膜的实验现象基本一致:文献[18]中报道,在288 K时,丙酮的渗透量达到最高点,此时在分离层的膜孔内发生毛细管冷凝。这一点说明所建立的计算模型反映实际的实验过程,计算结果可用于分析有机蒸气透过陶瓷膜的渗透过程。

表1 膜孔内和透过膜孔的气体数目随时间的变化情况

Table 1 Number of N_2 and C_3H_6O permeated into or through the membrane pores

模拟时间/ps	25	75	80	268	305	335	350	400	500
洞中	N_2	0	2	1	1	1	0	0	0
	C_3H_6O	0	0	0	1	2	3	3	3
真空	N_2	0	0	1	1	1	2	2	2
	C_3H_6O	0	0	0	0	0	0	0	0

说明: N_2/C_3H_6O 气体比例4:1,气体部分盒长为2 nm,温度为288 K,膜孔径为1 nm。

5 结论

根据实际的膜分离过程,建立分子模拟计算所需的模型,模拟结果所示的气体扩散过程与文献报道的实验结果基本一致;模拟过程所选用的膜需对软件中存在的高温方石英二氧化硅进行高温“煅烧”,同时为了反映真实的压力推动过程,使膜两侧产生压差,需要给模拟元胞加个盖子,使渗透侧形成真空。

模拟的结果反映的扩散过程为:氮气和丙酮开始先向膜表面扩散,然后丙酮在膜孔内发生单层和多层吸附,出现毛细管冷凝现象,最终膜孔被丙酮“占据”,此时氮气是溶解在丙酮分子中透过膜。288 K时,氮气的溶解性较差,所以出现毛细管冷凝现象后,基本无氮气透过膜。这一点与文献报道的有机蒸气透过陶瓷膜的分离机理是一致的。

参考文献:

[1] 夏庆,殷开梁. 分子动力学模拟计算有机溶剂的溶解度参数[J]. 江苏工业学院学报, 2004, 16 (1): 40—42.
[2] Hofmann D, Fritz L, Ulbrich J, et al. Molecular Modelling of Amorphous Membrane Polymers [J]. Polymer, 1997, 38: 6 145—6 155.
[3] Hofmann D, Ulbrich J, Fritsch D, et al. Molecular Modeling Simulation of Gas Transport in Amorphous Polyimide and Poly (amide imide) Membrane Materials [J]. Polymer, 1996, 37 (21): 4 773—4 785.

- [4] 王俊, 朱宇, 陆小华. 分子模拟在聚合物膜研究中的应用 [J]. 现代化工, 2003, 23 (10): 59—62.
- [5] Yoshioka T, Tsuru T, Asaeda M. Molecular Dynamics Studies on Gas Permeation Properties Through Microporous Silica Membranes [J]. Sep & Purif Tech, 2001, 25 (1—3): 441—449.
- [6] Nagumo Ryo, Takaba H, Suzuki S. Estimation of Inorganic Gas Permeability Through an MFI—Type Silicalite Membrane by a Molecular Simulation Technique Combined with Permeation Theory [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2001, 48 (1—3): 247—254.
- [7] Takaba H, Mizukami K. Permeation Dynamics of Small Molecules Through Silica Membranes, Molecular Dynamics Study [J]. AIChE J, 1998, 44: 1 335—1 343.
- [8] Kobayashi Y, Takami S, Kubo M, et al. Non—Equilibrium Molecular Simulation Studies on Gas Separation by Microporous Membranes Using Dual Ensemble Molecular Simulation Techniques [J]. Fluid Phase Equilibria, 2002, 194—197: 319—326.
- [9] Mizukami K, Takaba H, Kobayashi Y, et al. Molecular Dynamics Calculations of CO₂/N₂ Mixture Through the NaY Type Zeolite Membrane [J]. J of Membrane Sci, 2001, 188: 21—28.
- [10] Yoshioka T, Tsuru T, Asaeda M. Condensable Vapor Permeation Through Microporous Silica Membranes Studied with Molecular Dynamics Simulation [J]. Sep & Purif Tech, 2003, 32 (1—3): 231—237.
- [11] Takaba H, Koshita R, Mizukami K, et al. Molecular Dynamics Simulation of Iso— and N— butane Permeations Through a ZSM—5 Type Silicalite Membrane [J]. J Membrane Sci, 1997, 134 (1): 127—139.
- [12] Hiromitsu T, Mizukami K, Oumi Y, et al. Application of Integrated Computational Chemistry System to the Design of Inorganic Membranes [J]. Catalysis Today, 1999, 50 (3—4): 651—660.
- [13] MacElroy J M D, Boyle M J. Nonequilibrium Molecular Dynamics Simulation of a Model Carbon Membrane Separation of CH₄/H₂ Mixtures [J]. Chem Eng J, 1999, 74 (1—2): 85—97.
- [14] Zhang Y, Furukawa S, Nitta T. Computer Simulation Studies on Gas Permeation of Propane and Propylene Across ZSM—5 Membranes by a Non—Equilibrium Molecular Dynamics Technique [J]. Sep & Purif Tech, 2003, 32 (1—3): 215—221.
- [15] Furukawa S, McCabe C, Nitta T, et al. Non—Equilibrium Molecular Dynamics Simulation Study of the Behavior of Hydrocarbon—Isomers in Silicalite [J]. Fluid Phase Equilibria, 2002, 194—197: 309—317.
- [16] Millot B, Méthivier A, Jobic H, et al. Permeation of Linear and Branched Alkanes in ZSM—5 Supported Membranes [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2000, 38 (1): 85—95.
- [17] Takaba H, Mizukami K. The Effect of Gas Molecule Affinities on CO₂ Separation from the CO₂/N₂ Gas Mixture Using Inorganic Membranes as Investigated by Molecular Dynamics Simulation [J]. J of Membrane Sci, 1996, 121: 251—259.
- [18] 黄培. 氧化铝陶瓷膜的制备及表征 [D]. 南京: 南京化工大学, 1996.

Model Construction of Molecular Dynamics Calculation for Gas Membrane Separation Processes

ZHONG Jing¹, XIA Qing¹, ZHAO Su—mei²

(1. Department of Chemical Engineering, Jiangsu Polytechnic University, Changzhou 213016, China)

Abstract: The separation of acetone from the acetone and nitrogen mixture using microporous silica membranes was simulated by molecular dynamics (MD) method. The selection of calculation modules, the determination of calculation parameters, and the construction of calculation model were studied in this paper. The results show that the acetone and nitrogen molecules diffuse toward the membrane surface first, then the nitrogen molecules can permeate through the membrane pores, but the acetone only rest on membrane surface or in membrane pores. After the membrane pores were filled with acetone, no nitrogen molecules were observed permeating through the membrane pores. From this phenomenon, we estimate that the separation of acetone/nitrogen mixture follows the capillary condensation mechanism, which is consistent with the experimental results. The research results in this paper can provide the foundation for the application of molecular simulation technique to gas membrane separation processes.

Key words: molecular dynamics; nitrogen/acetone; silica membrane; calculation model