

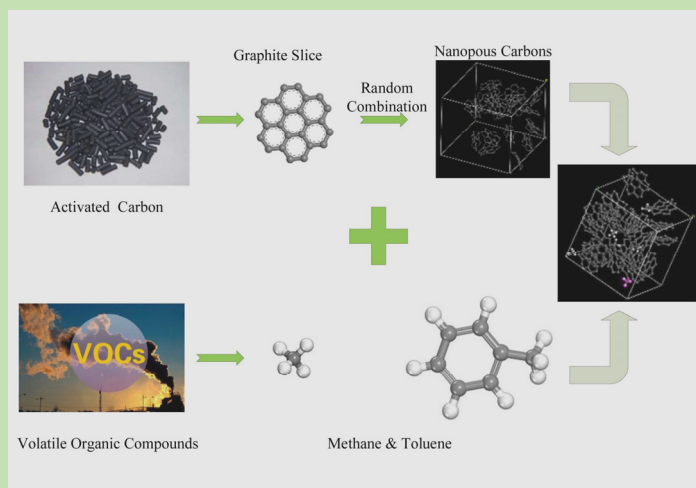
## Molecular simulation on adsorption of methane and toluene by activated carbon

Rifeng ZHOU<sup>1\*</sup>, Jihong SHI<sup>2</sup>, Quanzhen LIU<sup>1</sup>, Shanjun MOU<sup>1</sup>, Chunming JIANG<sup>1</sup>, Liang GONG<sup>2</sup>

1. State Key Laboratory of Safety and Control for Chemicals, SINOPEC Research Institute of Safety Engineering, Qingdao, Shandong 266000, China
2. College of Pipeline and Civil Engineering, China University of Petroleum (East China), Qingdao, Shandong 266580, China

**Abstract:** The porous carbon material constructed with graphite slice was used as the structure model of activated carbon. Grand Canonical Monte Carlo (GCMC) and molecular dynamics (MD) methods were used to study the adsorption and diffusion characteristics of methane and toluene in activated carbon at the molecular level. The results showed that the small element size of graphite sheet had certain influence on the adsorption of methane and toluene on porous carbon materials, and the porous carbon material composed of 37 carbon rings was the best adsorption structure. The diffusion rate of methane in the activated carbon material was faster, and the diffusion rate of toluene in the activated carbon was slower. With the increase of carbon atoms in the carbon ring, the self-diffusion coefficient of the gas in porous carbon increased gradually. The group made the optimal density shift to the high density after surface modification. The adsorption capacity was list as the order of hydroxyl>amino>carboxyl>none modified. The introduction of groups to improve the material pore structure helped to increase the adsorption capacity. The adsorption and diffusion characteristics of activated carbon to methane and toluene gases were studied, and the microcosmic mechanism of adsorption and diffusion of activated carbon was analyzed, providing ideas and guidance for the selection and development of excellent adsorption materials.

**Key words:** activated carbon; Monte Carlo method; VOCs gas; adsorption



收稿: 2018-03-08, 修回: 2018-09-07, 网络发表: 2018-09-25, Received: 2018-03-08, Revised: 2018-09-07, Published online: 2018-09-25  
基金项目: 中石化科研项目(编号: 314072)  
作者简介: 周日峰(1987-), 男, 山东省青岛市人, 硕士, 工程师, 动力工程及工程热物理专业, E-mail: zhourf.qday@sinopec.com.

**引用格式:** 周日峰, 石基弘, 刘全祯, 等. 活性炭吸附甲烷和甲苯的分子模拟研究. 过程工程学报, 2018, 18(增刊 1): 97-102.  
Zhou R F, Shi J H, Liu Q Z, et al. Molecular simulation on adsorption of methane and toluene by activated carbon (in Chinese).  
Chin. J. Process Eng., 2018, 18(S1): 97-102, DOI: 10.12034/j.issn.1009-606X.20180074.

# 活性炭吸附甲烷和甲苯的分子模拟研究

周日峰<sup>1\*</sup>, 石基弘<sup>2</sup>, 刘全祯<sup>1</sup>, 牟善军<sup>1</sup>, 姜春明<sup>1</sup>, 巩亮<sup>2</sup>

1. 中国石化青岛安全工程研究院化学品安全控制国家重点实验室, 山东 青岛 266000

2. 中国石油大学(华东)储运与建筑工程学院, 山东 青岛 266580

**摘要:**以石墨片微元构建的多孔碳材料作为活性炭的结构模型,采用巨正则蒙特卡罗方法(GCMC)和分子动力学方法(MD),从分子层面研究甲烷和甲苯在活性炭中的吸附和扩散特性。结果表明,石墨片微元大小对多孔碳材料吸附甲烷和甲苯有一定影响,37个碳环构成的多孔碳材料是最佳的吸附结构;甲烷气体在活性炭材料中扩散较快,甲苯在活性炭中扩散较慢,随碳环碳原子数增加,气体在多孔碳材料中的自扩散系数逐渐增大;引入基团会使最优密度向高密度方向偏移,用不同基团表面改性的吸附量顺序为羟基>氨基>羧基>未改性,基团引入会改善材料的孔结构,有利于吸附量的增加。

**关键词:**活性炭;蒙特卡罗方法;挥发性有机气体;吸附

**中图分类号:** TK01+1

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1009-606X(2019)S1-0097-06

## 1 前言

我国化工喷涂等行业迅猛发展,产生的挥发性有机物(Volatile Organic Compounds, VOCs)污染问题非常突出。目前 VOCs 已成为大气污染的重要来源。活性炭吸附技术是目前应用最广泛的 VOCs 治理技术之一。活性炭具有与分子尺度相近的微孔以及很大的比表面积,在吸附存储气体、空气净化等方面有广泛应用<sup>[1-3]</sup>。

目前对活性炭吸附 VOCs 等气固吸附理论模型的研究还不够深入。研究者一直努力改进和完善气固吸附理论模型,从最基本的 Langmuir 理论、BET 理论和 DIminin 理论,再到多空间吸附理论(MSAM),都推动了气固吸附理论不断发展。但这些理论都存在一定的局限性<sup>[4]</sup>。吸附实验只能对吸附现象进行宏观上的测量和分析,无法对吸附的微观过程进行描述。甲苯属于常见的 VOCs,通过比较活性炭对甲烷和甲苯的吸附能力,可研究更有效的消除 VOCs 的方法。

本工作以石墨片微元构建的多孔碳材料作为活性炭的结构模型,采用巨正则蒙特卡罗方法(GCMC)和分子动力学方法(MD),从分子层面研究甲烷和甲苯在活性炭中的吸附和扩散特性,对微孔的吸附、扩散特性进行准确描述,剖析吸附的微观过程和机理,为选择和开发性能优良的吸附材料提供思路和指导。

## 2 模拟方法和模型

### 2.1 模拟方法

运用巨正则蒙特卡罗的 Metropolis 方法模拟活性炭对甲烷和甲苯的吸附,采用 Material Studio 软件 Sorption 模块,得到甲烷在一定条件下的吸附热、吸附量和吸附等温线(温度和压力分别为 290 K 和 0.1 MPa)。得到初始

吸附构型后,先对其进行结构优化,获得能量最低的稳定吸附构型,再运用分子动力学方法对优化后的构型采用正则系综进行 1 ns 的分子动力学计算,进一步选用微正则系综进行 1 ns 的分子动力学运算,用于数据采集并进行分析。

### 2.2 模拟构型

碳材料有很多简化结构模型用于模拟孔结构,如石墨狭缝孔<sup>[5]</sup>和碳纳米管(CNT)<sup>[6,7]</sup>等。这两种模型基于单一化因素考察了规则孔结构对吸附的影响,但此结构描述活性炭内部结构有所不足。根据 Lu 等<sup>[8]</sup>和 Albessa 等<sup>[9]</sup>的研究,以石墨片微元为单元,随机组合成一定密度的无定形的纳米多孔碳材料描述的复杂的活性炭结构比较接近真实活性炭的结构,本工作采用该方法构建纳米多孔碳模型进行计算模拟(图 1)。

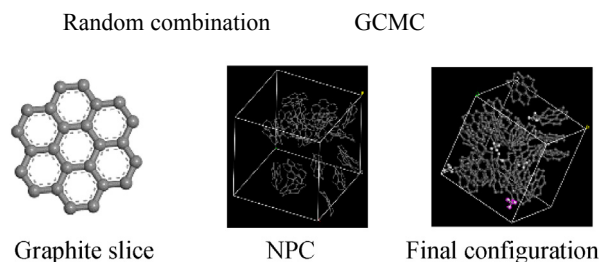


图1 纳米多孔碳材料构型

Fig.1 The model of nanoporous carbon

活性炭内部结构非常复杂,大小不一的石墨片微元混合交织在一起,不同结构对甲烷和甲苯的吸附效果存在差异。为更真实地模拟活性炭内部复杂的结构,以 3 种不同大小的石墨片微元[7 环(24 C)、19 环(54 C)、37 环(96 C),图 2]构建了 3 类密度为 0.50 g/cm<sup>3</sup> 的多孔碳材料。

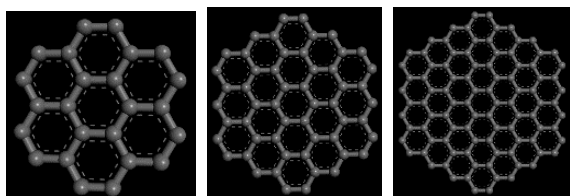


图2 不同大小的石墨片微元  
Fig.2 Graphite chip infinitesimal with different sizes

### 3 结果与讨论

#### 3.1 活性炭中甲烷和甲苯的吸附量

图3为甲烷的吸附曲线。由图可知,单一石墨片微

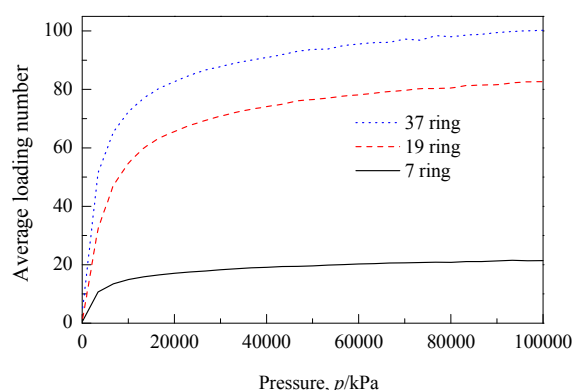


图3 甲烷在3种不同构型的多孔碳材料上的吸附量  
Fig.3 Adsorption of methane on 3 different porous carbon materials

表1 活性炭材料对甲烷和甲苯的吸附量

Table 1 Adsorption amount of in methane and toluene on activated carbon

Activated carbon	Adsorption amount of /(mmol/g)	
	Methane	Toluene
7 ring	0.796	6.868
19 ring	1.644	32.149
37 ring	5.284	35.436

多孔碳材料吸附量不同是由于材料表面积和自由体积不同。自由体积理论是由 Vrentas 等开发的理论预测方法。采用 Material Studio 中的 Atom Volume & Surface 工具计算多孔碳模型的自由体积和比表面积。为使模拟所得自由体积均为粒子渗透的有效体积,将 Connolly 半径设为 0.1 nm。测试分子沿多孔碳原子表面不断滚动构成的 Connolly 表面,该表面所包围的体积即为多孔碳体系的自由体积。图5为用该方法模拟所得多孔碳体系的自由体积分布,蓝色区域为该角度下能看到的 Connolly 表面。不同结构的比表面积如图6所示,石墨片微元的碳原子数越大,蓝色区域越大,表明其比表

元构建的3种多孔碳材料在压力小于 2500 kPa 时甲烷吸附量差异不大。差异体现在高压区域内,随石墨片微元中碳原子数增加,甲烷的吸附量呈单调变化趋势,碳原子数越多,甲烷吸附量越大。7 环石墨片微元构建的多孔碳材料对甲烷的吸附量最低,而 37 环石墨片微元构建的多孔碳材料对甲烷的吸附量最高,19 环石墨片微元构建的多孔碳材料的吸附量居于二者之间。吸附量可从多孔碳材料对吸附甲烷和甲苯的吸附位直观表征(图4)。

活性炭材料中甲苯的吸附量趋势变化与甲烷相同,如表1所示。

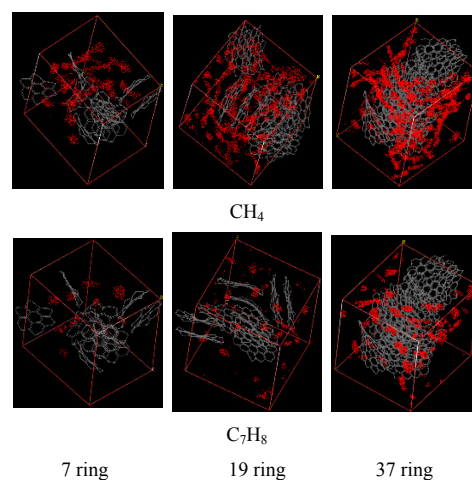


图4 多孔碳材料对甲烷和甲苯吸附的吸附位  
Fig.4 Adsorption sites of methane and toluene on porous carbon materials

面积大,吸附效果好。

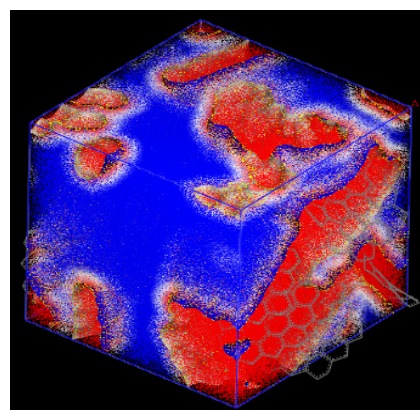


图5 多孔碳体系的自由体积分布图  
Fig.5 Free volume distribution of porous carbon system

#### 3.2 活性炭中甲烷和甲苯的吸附热

3种多孔碳材料对甲烷和甲苯的吸附热如图7所示。随石墨片微元碳原子数增加,其对甲烷和甲苯的吸附热也逐渐增加,计算所得活性炭对甲苯的吸附热4倍于甲

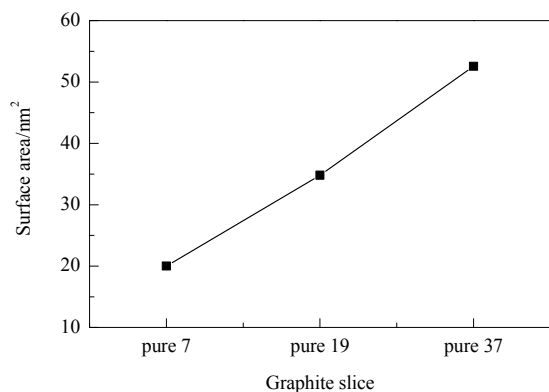


图 6 3 种多孔碳材料构型的比表面积

Fig.6 Specific surface area of 3 kinds of porous carbon materials

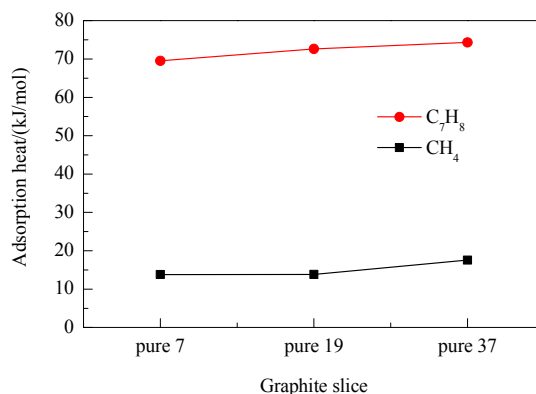


图 7 3 种多孔碳材料对甲烷和甲苯的吸附热

Fig.7 Adsorption heat of methane and toluene on 3 porous carbon materials

烷的吸附热, 如表 2 所示.

表 2 活性炭对甲烷和甲苯的吸附热

Table 2 Adsorption heat of methane and toluene on activated carbon

Activated carbon	Adsorption heat/(kJ/mol)	
	Methane	Toluene
7 ring	13.790	69.521
19 ring	13.832	72.617
37 ring	17.552	74.320

### 3.3 活性炭中甲烷和甲苯的扩散

气体在储运过程中, 除储运量外, 充放气速率决定整个运输过程的时间成本. 将分子的自扩散与宏观充放气速率关联, 通过气体在吸附剂中的自扩散系数判断气体在纳米多孔碳中的扩散速率, 可从分子角度判断多孔碳材料对甲烷和甲苯的吸脱附平衡时间. 甲烷和甲苯

分子在材料中的自扩散受其与材料的相互作用和空间影响, 甲烷和甲苯与吸附材料碰撞频率越高, 自扩散系数越低.

图 8 为甲烷和甲苯在 3 种活性炭材料中的总的均方位移. 甲烷在由 19 环构成的活性炭模型中自扩散系数最大, 在 7 环构成的活性炭模型中自扩散系数最小, 在 37 环的自扩散系数居中. 甲苯在 37 环的活性炭模型中自扩散系数最大, 在 7 环活性炭模型中自扩散系数最小, 在 19 环的自扩散系数居中. 甲苯自扩散系数呈现此趋势的主要原因是孔隙率, 随碳环中碳原子数增多, 自由体积增大, 大孔隙会使分子受限的程度低, 有利于气体分子运动, 气体分子与孔隙碳材料的作用力减小, 自由运动受限制降低.

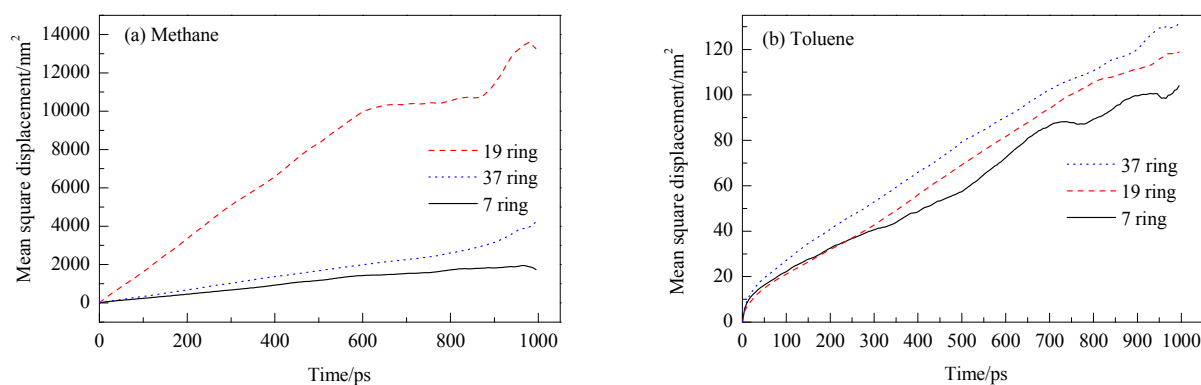


图 8 活性炭中甲烷和甲苯的均方位移

Fig.8 Mean square displacement of methane and toluene on activated carbon

### 3.4 活性炭表面基团对甲烷吸附的影响

#### 3.4.1 羟基改性后不同多孔碳材料密度的影响

活化后的活性炭表面有 -OH 基团, 基团极性会影响

多孔碳材料对 CH<sub>4</sub> 的吸附, 引入基团会使多孔碳材料的比表面积和孔径等发生变化, 考察活化前和后多孔碳材料的密度很有必要. -OH 基团引入使多孔碳材料表面带



有一定的电荷. 图 9 为  $\text{CH}_4$  在不同密度多孔碳材料中的吸附等温线随  $-\text{OH}$ -NPC 密度变化的关系. 经过活化后的多孔碳材料, 在密度为  $0.45\sim 0.85\text{ g/cm}^3$  的区间内,  $\text{CH}_4$  的吸附等温线显示的规律是密度越大, 其吸附量越大. 相比较活化前, 因为基团的引入, 使得原有的孔结构和表面性质发生改变, 多孔碳材料密度增加.

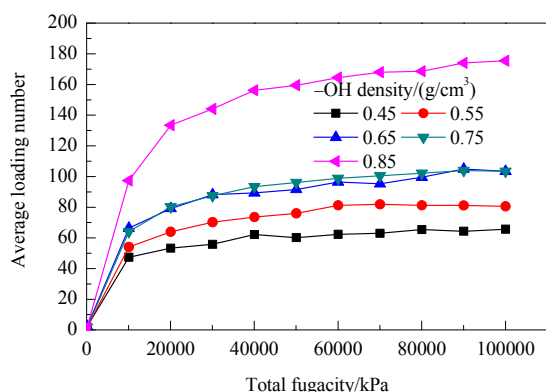


图 9 298 K 下甲烷在不同密度  $-\text{OH}$  修饰多孔碳材料的吸附曲线

Fig.9 Adsorption isotherms of methane at different densities of  $-\text{OH}$  modified porous carbon materials under 298 K

### 3.4.2 不同基团改性对甲烷吸附的影响

除活性炭本身孔结构外, 表面化学性质也影响活性炭吸附性能, 孔结构影响可吸附的表面和吸附质的传质速率, 而表面特性可改变吸附剂间的作用<sup>[10,11]</sup>. 通过在活性炭表面进行基团改性改变活性炭表面的化学性质, 考察对  $\text{CH}_4$  吸附的影响.

图 10 为经不同基团改性后的多孔碳材料对  $\text{CH}_4$  的吸附曲线. 活性炭经化学活化后, 表面带有一些含氧基团, 取  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{OH}$  和  $-\text{COOH}$  3 种基团对多孔碳材料进行修饰改性, 3 种基团均属于亲水性基团. 在低压区经  $-\text{OH}$  修饰后的多孔碳材料很快吸附饱和, 吸附量最高, 其中氨基  $>$  羧基. 由于羧基基团尺寸较大, 修饰后空间受限效应突出, 使微孔数减小, 甲烷吸附量较低; 羟基尺寸较小, 微孔数多, 低压下吸附量较高. 改性后的多孔碳材料比未改性的多孔碳材料吸附量高得多. 材料表面引入基团一方面改善材料微孔结构, 另一方面可调控材料表面性质, 引入 3 种基团改变了材料的亲疏水性和孔结构.

## 4 结论

研究了活性炭结构对吸附甲烷和甲苯的影响, 研究了气体在活性炭材料中的吸附扩散机理. 利用蒙特卡罗和分子动力学方法考察了石墨片大小对甲烷和甲苯吸

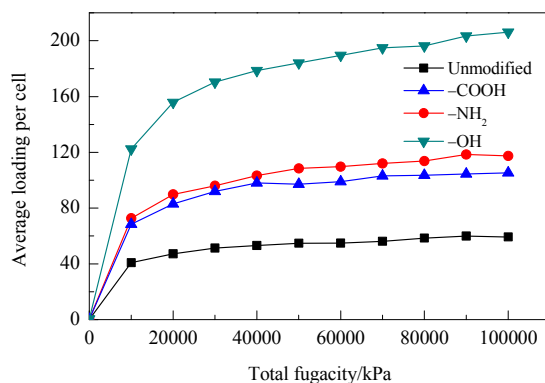


图 10 298 K 下不同基团修饰的活性炭材料的甲烷吸附曲线  
Fig.10 Methane adsorption isotherms of activated carbons modified by different groups under 298 K

附的影响和二者在多孔碳材料中的扩散, 得到结论如下:

(1) 石墨片微元大小对多孔碳材料吸附甲烷和甲苯有一定影响, 37 个碳环构成的多孔碳材料为最佳吸附结构.

(2) 甲烷和甲苯在活性炭中的自扩散系数相差很大, 甲烷气体在活性炭材料中扩散较快, 甲苯在活性炭中扩散较慢. 且随碳环碳原子数增加, 气体在多孔碳材料中的自扩散系数基本呈增大趋势.

(3) 基团修饰对材料的性能影响较大, 引入基团使材料密度增加, 改性后吸附量羟基  $>$  氨基  $>$  羧基  $>$  未改性, 引入基团能改善材料的孔结构, 有利于增加吸附量.

### 参考文献

- [1] Tseng T K, Chu H. The kinetics of catalytic incineration of styrene over a  $\text{MnO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$  catalyst [J]. Science of the Total Environment, 2001, 275(1): 83-93.
- [2] Watson J G, Chow J C, Fujita E M. Review of volatile organic compound source apportionment by chemical mass balance [J]. Atmospheric Environment, 2001, 35(9): 1567-1584.
- [3] Edwards R D, Jurvelin J, Koistinen K, et al. VOC source identification from personal and residential indoor, outdoor and workplace microenvironment samples in EXPOLIS-Helsinki, Finland [J]. Atmospheric Environment, 2001, 35(28): 4829-4841.
- [4] 杨晓东, 顾安忠. 活性炭吸附的理论研究进展 [J]. 炭素, 2000, (4): 11-15.  
Yang X D, Gu A Z. Theoretical progress of activated carbon adsorption [J]. Charcoal Element, 2000, (4): 11-15.
- [5] 吴迪, 王珊珊, 吕玲红, 等. 孔活性炭储存  $\text{CH}_4$  的分子模拟 [J]. 化工学报, 2016, 67(9): 3707-3719.  
Wu D, Wang S S, Lv L H, et al. Molecular simulation of  $\text{CH}_4$  storage by pore activated carbon [J]. CIESC Journal, 2016, 67(9): 3707-3719.
- [6] Huang L, Zhang L, Shao Q, et al. Simulations of binary mixture adsorption of carbon dioxide and methane in carbon nanotubes: temperature, pressure, and pore size effects [J]. Journal of Physical Chemistry C, 2007, 111(32): 11912-11920.

- [7] Lu L, Wang S, Müller E A, et al. Adsorption and separation of  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  mixtures using nanoporous adsorbents by molecular simulation [J]. *Fluid Phase Equilibria*, 2014, 362(1): 227–234.
- [8] Lu X, Jin D, Wei S, et al. Competitive adsorption of a binary  $\text{CO}_2\text{--CH}_4$  mixture in nanoporous carbons: effects of edge-functionalization [J]. *Nanoscale*, 2015, 7(3): 1002–1012.
- [9] Albesa A G, Rafti M, Vicente J L, et al. Adsorption of  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  mixtures in a molecular model of activated carbon through Monte Carlo simulations [J]. *Adsorption Science and Technology*, 2012, 30(8/9): 669–689.
- [10] Kaneko Y, Ohbu K, Uekawa N, et al. Evaluation of low concentrated hydrophilic sites on microporous carbon surfaces with an X-ray photoelectron spectroscopy ratio method [J]. *Langmuir*, 1995, 11(3): 708–710.
- [11] Salame I I, Bandosz T J. Experimental study of water adsorption on activated carbons [J]. *Langmuir*, 1999, 15(2): 587–593.