

含不饱和金属位点的金属有机骨架材料对烟道气中SO₂的吸附与分离行为的分子模拟研究

魏秋云¹,沈崇斌^{1,2},孔哲³,张丽¹

(1. 浙江理工大学理学院, 杭州 310018; 2. 北京师范大学附属杭州中学, 杭州 310002;
3. 杭州电子科技大学材料与环境工程学院, 杭州 310018)

摘要: MOFs(Metal organic frameworks)材料因具有较高的比表面积和孔隙率、可调的孔道以及良好的热稳定性和化学稳定性等优势,被认为是用于硫化物吸附与分离最有前途的新型多孔材料。采用分子模拟方法研究了含不饱和金属位点的 MOFs 材料对烟道气中 SO₂ 的吸附与分离行为,揭示影响吸附/分离性能的因素,研究结果表明:低压下,SO₂ 在 MOFs 材料中的吸附性能取决于 SO₂ 与 MOFs 材料之间的相互作用,MOFs 材料与 SO₂ 之间的相互作用越强,吸附性能越好;高压下,SO₂ 在 MOFs 材料中的吸附性能由材料的比表面积、孔体积决定。金属离子与有机配体构成的角度越大,烟道气中 SO₂ 与 M-DOBDCs 材料(金属离子 M^{II} (Co、Ni、Mg 等)和 2,5-二羧基-1,4-对苯二甲酸(2,5-dioxido-1,4-benzenedicarboxylate,DOBDC)配体配位形成的微孔材料)中的不饱和金属位点之间接触概率越大,M-DOBDCs 材料与烟道气中 SO₂ 之间的相互作用越强,其对烟道气中 SO₂ 的分离性能越佳。烟道气中 N₂ 在不同金属离子的 M-DOBDCs 材料中吸附量相当,不同金属离子对烟道气分离性能差异主要由 CO₂ 与 SO₂ 在不同 M-DOBDCs 中竞争效应不同所致。Zn-DOBDC 是可用于烟道气中 VSA 过程 SO₂ 分离的备选材料。

关键词: 金属有机骨架材料;烟道气;吸附/分离;分子模拟

中图分类号: O647.32

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851(2018)03-0232-10

0 引言

随着经济快速发展,烟气中日益剧增的 SO₂ 排放量对环境产生了一系列危害(如形成酸雨、腐蚀建筑物等),此外 SO₂ 排放还对人类和动植物健康产生了极大的危害。因此有效的捕获及分离烟道气中 SO₂ 对改善人类生活质量具有重要意义。目前,烟气脱硫是工业上常用的脱硫方式之一,也是控制 SO₂ 排放最有效途径^[1]。按照脱硫方式和产物形态的不同,烟气脱硫主要分为湿法脱硫和干法脱硫两大类。湿法脱硫主要包括湿法吸收和湿法氧化,其中湿法吸收具有脱硫反应速度快、装置运行可靠性高等优点,在工业上应用广泛,但设备庞大,运营费用高且易造成二次污染;而湿法氧化脱硫效率高,但

反应缓慢。干法脱硫利用粉状或粒状吸收剂、固体吸附剂或催化剂对硫化物进行吸附,以达到脱硫目的。其作用主要依赖固体脱硫剂的孔隙度和渗透率等物理特性。干法脱硫主要采用固体吸附剂实现,常用的固体吸附剂有活性炭^[2]、沸石^[3]、Ca-吸附剂^[4-6]、金属氧化物^[7-9]等。干法脱硫主要包括活性炭法、氧化铁等在内的金属化合物法、分子筛法在内的非金属矿物吸收法^[10]、变压吸附(PSA)法、低温分离法和膜分离法等^[11]。与湿法脱硫相比,该方法因低能耗、操作简单、对设备的腐蚀程度低等优势得到了广泛应用,但是也有一些不足之处,主要包括脱硫效率较低、设备投资大以及吸附剂再生性差等。因此开发更多效率高、成本低、再生性好的固体吸附剂具有重要意义。

收稿日期: 2017-03-15 网络出版日期: 2017-06-21

作者简介: 魏秋云(1989-),女,河南周口人,硕士研究生,主要从事分子模拟方面的研究。

通信作者: 张丽, E-mail: yazi5@163.com

近年来,金属有机骨架材料(Metal organic frameworks, MOFs)作为一种新型多孔材料受到广泛关注。该材料是由金属离子或含氧金属团簇(通常称为次级构造单元)与有机配体通过配位键自组装形成的纳米晶体材料,具有周期性三维网状结构。MOFs材料因具有较高的比表面积和孔隙率、可调的孔道结构以及较高的热稳定性和化学稳定性等优点^[12],目前该类材料在气体吸附与分离^[13-20]、催化^[21-23]、传感^[24-26]、药物输送^[27-30]等方面体现出较好的应用前景。近年来MOFs材料被广泛应用于气体混合物进行吸附与分离领域,如CO₂的捕获^[31]、H₂的储存^[32]、CO₂/C₂H₂^[18]和H₂/CO₂^[20]的分离等。相比其他微孔材料,MOFs材料具有吸附量大、选择性好、稳定性好等优点,因此也被认为是最有前途的可用于硫化物吸附与分离的新型微孔材料。

金属离子与有机配体配位时可以形成饱和金属位点和不饱和金属位点,不饱和金属位点易于和溶剂分子及吸附质分子结合,降低MOFs材料的稳定性或影响吸附质分子在该类MOFs材料中的吸附与分离行为。其中最为典型的不饱和金属位点的MOFs材料为2,5-二羟基-1,4-对苯二甲酸配体(2,5-dioxido-1,4-benzenedicarboxylate, DOBDC)和金属离子M^{II}(Co、Ni、Mg等)配位形成的微孔材料,即M-DOBDCs系列材料。近年来许多研究表明,M-DOBDCs系列材料中的不饱和金属位点将影响H₂^[33]、CH₄^[34]以及CO₂^[35]等在其中的存储性能,且不饱和金属位点与气体分子之间的相互作用越强,该类材料对气体的捕获能力越强。

近年来,许多研究者致力于研究含不饱和金属位点的MOFs材料对硫化物吸附与分离的影响。例如,Britt等^[36]利用动态突破法测定了室温下6种MOFs材料对SO₂、Cl₂、NH₃等有害气体的捕获与分离性能。研究表明,SO₂在含Zn不饱和位点的MOF-74中动态吸附量(约3.1 mol/kg)最佳,SO₂在MOF-74中的吸附量相比于其在BPL型活性炭中增加了6倍;而SO₂在含Cu不饱和位点的MOF-199(也称Cu-BTC)中的吸附量与其在BPL型活性炭中的吸附量相近。此外,其他几种有害气体在含不饱和金属位点的MOFs材料中的吸附量也有所改善,尤其在MOF-199表现更为显著。该课题组还探讨了烟道气中SO₂在这6种MOFs材料对中的分离行为,研究表明,MOF-74对烟道气中SO₂具有最优的分离效果,其次为MOF-199,即MOFs材料含有的不饱和金属位点有利于提高

SO₂的选择性。这是由于不饱和金属位点可以充当路易斯酸位点,有效增强其与SO₂之间的相互作用,从而导致SO₂在其中的吸附量较大,进而提高了该材料对SO₂的分离性能。Glover等^[37]利用动态突破实验探讨了SO₂、NH₃等有害气体在含不饱和金属位点的M-MOF-74(M=Zn、Co、Ni以及Mg)系列材料中的吸附/分离行为,研究发现,SO₂在M-MOF-74(M=Zn、Co、Ni以及Mg)系列材料中饱和吸附量从大到小依次为:Mg-MOF-74、Co-MOF-74、Zn-MOF-74、Ni-MOF-74,其中在Mg-MOF-74中的最大动态吸附量为1.60 mol/kg。此外,该课题组还利用动态突破曲线探讨室温下SO₂/N₂混合气在M-MOF-74系列材料中的分离性能,研究结果表明,Mg-MOF-74对混合气体中SO₂具有较好的分离效果。由此可见,MOFs材料中不饱和金属位点有利于提高该材料对硫化物的吸附与分离性能。

近年来,随着计算机技术的迅速发展,分子模拟方法广泛用于研究MOFs材料对气体的吸附与分离。例如,Sun等^[38]和Peng等^[39]采用分子模拟方法研究了MOFs和沸石材料对烟道气中SO₂和NO_x的分离性能,研究结果表明:SO₂在含不饱和金属位点的Mg-MOF-74中的工作容量最大,Mg-MOF-74对烟道气中SO₂具有较优的分离效果。最近,Yu等^[40]则进一步采用巨正则蒙特卡罗模拟(Grand canonical Monte Carlo, GCMC)方法评估了烟道气中的SO₂对Cu-BTC捕获CO₂的影响,研究结果发现:高压下烟道气中的SO₂会减小Cu-BTC对CO₂/N₂的选择性,这是由于SO₂与Cu-BTC之间的相互作用更大所致。

综上所述,目前主要通过测定吸附等温线及动态突破实验评估MOFs材料对硫化物的吸附分离性能,对于MOFs材料用于SO₂的吸附与分离的研究仍不够深入,难以从分子尺度上获得微观性质及相互作用机制,例如MOFs材料与硫化物之间的相互作用、硫化物在MOFs材料中吸附位点等问题目前并不清晰。近年发展起来的分子模拟技术可以有效评估MOFs材料对硫化物的吸附与分离性能,还能进一步揭示MOFs材料与吸附质分子之间的相互作用等微观信息,获得MOFs材料的结构与吸附分离性能之间的构效关系。因此本文采用分子模拟来探讨含有不饱和金属位点的金属有机骨架材料对烟道气中SO₂的吸附与分离行为,揭示金属离子对烟道气中SO₂吸附/分离性能的影响,为MOFs材料设计提供理论指导。

1 模型与模拟过程

1.1 MOFs 材料模型及结构性性质

1.1.1 MOFs 材料模型

选择不同金属离子的 M-DOBDCs (M=Zn、Co、Ni 以及 Mg) 系列材料为吸附剂, 探讨金属离子对 SO_2 吸附分离性能的影响。其中, Zn-DOBDC 是最早报道的含有不饱和金属位点的 M-DOBDCs 系列材料, M-DOBDCs 系列材料由有机配体 2,5-二羟基-1,4-对苯二甲酸与二价金属离子 M^{II} (Mg, Co, Ni 以及 Zn) 自组装而成, 该类材料具有一维六边形的孔道结构。上述 MOFs 材料的晶体结构从英国剑桥数据库 (Cambridge crystallographic data centre, CCDC) 获得, 除去溶剂分子等多余信息, 依据晶体结构数据构建 MOFs 结构, 并利用分子力学方法对该 MOFs 材料的结构进行优化, 具体优化过程为: 优化前先固定 MOFs 材料晶体结构所有原子的位置, 然后以 MOFs 材料的晶胞参数和原子位置为变量, 采用综合法 (Smart minimizer) 进行能量最小化计算, 从而得到较稳定的晶体结构。

1.1.2 MOFs 材料的结构性性质

吸附质在 MOFs 材料中的吸附行为与 MOFs 材料的结构性性质 (孔隙率、比表面积、孔径分布) 密切相关, 本文所探讨 M-DOBDCs 系列 MOFs 材料的结构性性质 (孔隙率、比表面积、孔径分布) 见表 1, 从表中可以看出 Mg-DOBDC 的比表面积最大, 达 $1718 \text{ m}^2/\text{g}$ 。

表 1 MOFs 材料的结构性性质

MOFs 材料	孔隙率/%	比表面积 /($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	孔径/nm
Mg-DOBDC	0.69	1718	1.04
Co-DOBDC	0.70	1158	1.03
Ni-DOBDC	0.68	1112	1.01
Zn-DOBDC	0.70	988.0	0.98

1.2 势能模型与力场参数

吸附质分子与吸附剂以及吸附质分子之间的相互作用能是通过描述范德华非键作用的 Lennard-Jones (LJ) 相互作用势能与静电作用的库仑力势能加和获得的, 具体的数学表达式如式 (1) 所示:

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

其中: r_{ij} 代表原子 i 和原子 j 之间的距离, ϵ_{ij} 和 σ_{ij} 分别代表原子的 LJ 势能参数, q_i 和 q_j 分别为原子 i 和原子 j 所带的电荷; ϵ_0 为有效介电常数。不同原子

之间的 LJ 势能参数采用 Lorentz-Berthelot (LB) 混合规则计算^[41]。

MOFs 材料中骨架原子的 LJ 作用参数来自 DREIDING^[42] 力场, 但是对于 DREIDING 力场缺失的原子, 如 Co、Mg、Ni 原子, 其作用参数来自 UFF^[43] 力场。MOFs 材料各骨架原子的 LJ 作用参数及所属力场见表 2。MOFs 材料中骨架各类型的原子的电荷基于仲崇立课题组^[44] 发展的基于原子连接性贡献法 (Connectivity-based atom contribution, CBAC) 获得, M-DOBDCs 材料相同原子所处的环境不同, 电荷不同, 本文对 M-DOBDCs 材料中不同原子类型进行分类并编号, 结果如图 1 所示, M-DOBDCs 骨架结构中不同类型原子的电荷见表 3。对于吸附质分子 N_2 和 CO_2 分子, 其电荷和 LJ 相互作用势能参数均来自 TraPPE 力场, 该力场对于气-液共存体系有很好的适用性^[45], 对于 SO_2 而言, 本文采用 Okolic 等^[46] 发现的三位点的 LJ 模型来描述。在模拟过程中, SO_2 、 N_2 和 CO_2 采用三位点 LJ 位点势能模型, 其 LJ 相互作用势能参数和原子电荷见表 4。

表 2 M-DOBDCs 材料中骨架原子的 LJ 作用参数及所属力场

原子类型	$\epsilon/k_B/K$	σ/nm	力场类型
C	47.90	0.347	DREIDING
H	7.64	0.285	DREIDING
O	48.20	0.303	DREIDING
Zn	27.70	0.404	DREIDING
Co	7.05	0.256	UFF
Mg	55.90	0.269	UFF
Ni	7.55	0.253	UFF

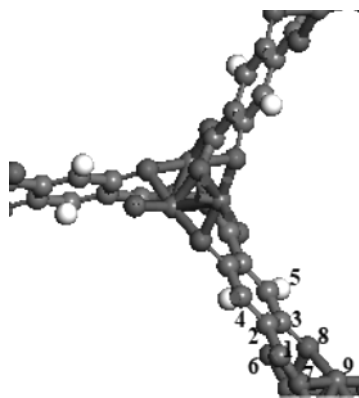


图 1 M-DOBDCs 材料中不同类型原子的示意图

注: 数字 1—4 表示 C 原子, 5 表示 H 原子, 6—8 表示 O 原子, 9 表示金属原子 (M)。

表 3 M-DOBDCs 材料中不同类型原子的电荷

MOFs 材料	原子编号								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Mg-DOBDC	0.800 (C)	-0.260 (C)	0.490 (C)	-0.280 (C)	0.200 (H)	-0.710 (O)	-0.910 (O)	-0.780 (O)	1.46 (Mg)
Co-DOBDC	0.830 (C)	-0.290 (C)	0.320 (C)	-0.110 (C)	0.180 (H)	-0.680 (O)	-0.650 (O)	-0.730 (O)	1.14 (Co)
Ni-DOBDC	0.710 (C)	-0.240 (C)	0.360 (C)	-0.200 (C)	0.170 (H)	-0.680 (O)	-0.620 (O)	-0.680 (O)	1.10 (Ni)
Zn-DOBDC	0.770 (C)	-0.290 (C)	0.330 (C)	-0.150 (C)	0.170 (H)	-0.660 (O)	-0.670 (O)	-0.700 (O)	1.21 (Zn)

表 4 SO₂、N₂ 和 CO₂ LJ 相互作用
势能参数和原子电荷

组分	位点	$\epsilon/k_B/K$	σ/nm	q/e
SO ₂	S	146.0	0.362	0.471
	O	57.4	0.301	-0.235
N ₂	N	36.0	0.331	-0.482
	com	—	—	0.964
CO ₂	C	27.0	0.280	0.700
	O	79.0	0.305	-0.350

1.3 模拟细节

本文采用巨正则蒙特卡罗模拟方法来研究含不饱和金属位点的 M-DOBDCs 系列材料对 SO₂ 的吸附与分离行为,混合物中 $M_{SO_2} : M_{N_2} : M_{CO_2}$ 设定为 0.002 : 0.848 : 0.150,与工业中烟道气一致。模拟过程中,温度设置为 313 K。烟道气中 SO₂ 的分离过程采用真空变压吸附(Vacuum pressure swing adsorption,VSA),在 VSA 过程中吸附压力为 1.0 bar,脱附压力为 0.1 bar。LJ 相互作用的截断半径为 1.28 nm,模拟盒子的边长大于截断半径的 2 倍。对于每一个状态点,GCMC 模拟的步长设定为 1×10^5 步获得平衡,再运行 1×10^5 步进行结果统计。模拟过程中,为了评估含有不同金属离子的 M-DOBDCs 系列 MOF 材料对烟道气中 SO₂ 的分离性能,计算了该微孔材料对混合气中 SO₂ 的相对选择性系数,该系数定义如下:

$$S_{a/b} = \frac{x_a/x_b}{y_a/y_b} \quad (2)$$

式中: x_a 和 y_a 分别为物质 a 在吸附相和本体相中的摩尔分数。工作容量(Working capacity,W)是评估分离性能的另一个重要参数,为了评估不饱和金属位点的 M-DOBDCs 系列材料对烟道气中 SO₂ 的分离性能,计算了 VSA 过程中该微孔材料的 SO₂ 工作容量(W_{SO_2}),用数学表达式表示:

$$W_{SO_2} = N_{SO_2}^{ads} - N_{SO_2}^{des} \quad (3)$$

式中: $N_{SO_2}^{ads}$ 和 $N_{SO_2}^{des}$ 分别为吸附压力和脱附压力下

混合气中 SO₂ 在 DOBDCs 系列材料中的吸附量,单位为 mol/kg。

吸附热可以反映吸附质和吸附剂及吸附质与吸附质之间的相互作用的强弱,在模拟过程中统计了吸附热(Q_{st}),吸附热的数学统计式如式(4)所示:

$$Q_{st} = RT - \frac{\langle VN \rangle - \langle V \rangle \langle N \rangle}{\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2} \quad (4)$$

式中: V 表示体系的总势能, N 表示蒙特卡罗模拟的分子数,尖括号表示求系综平均。

2 结果与讨论

2.1 金属离子对 SO₂ 吸附性能的影响

为揭示金属离子对 SO₂ 吸附性能的影响,模拟了 313 K 时 SO₂ 分子在 M-DOBDCs (M = Zn、Co、Ni 以及 Mg) 材料中的吸附等温线,结果如图 2 所示。从图 2 中可发现,吸附等温线变化趋势一致,SO₂ 在 M-DOBDCs 中的吸附量随着压力的增加,首先迅速增加,然后逐步达到平衡。当压力小于 0.1 bar 时,SO₂ 在不同金属离子的 M-DOBDCs 系列材料中的吸附顺序从大到小依次为 Zn-DOBDC、Ni-DOBDC、Co-DOBDC、Mg-DOBDC,这可能是因为低压下 Zn-DOBDC 与 SO₂ 之间的相互作用较大的缘故。

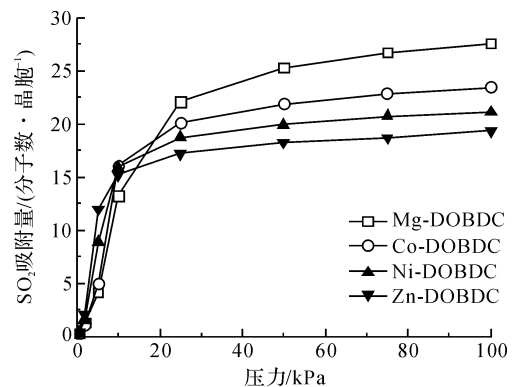


图 2 313 K 时 SO₂ 在不同金属离子的 M-DOBDCs 系列材料中的吸附等温线

吸附热大小可以反映吸附质与吸附剂间相互作用的强弱,为了揭示吸附质与吸附剂间相互作用,统计了 313 K 及低压下 SO_2 在 DOBDCs 系列材料中的吸附热,并与该状态下的吸附量进行关联,结果如图 3 所示。从图 3 中可发现,在较低压力时 SO_2 在 M-DOBDCs 系列材料中的吸附量随着其在该材料中的吸附热的增加呈线性增大的趋势,吸附热大小顺序为: Zn-DOBDC、Ni-DOBDC、Co-DOBDC、Mg-DOBDC,并且 SO_2 在 Zn-DOBDC 中的吸附热高达 40 kJ/mol,这是因为 Zn^{II} 与 DOBDC 配体中的 1,4-对苯二甲酸根离子配位时形成的“夹角”较大(Zn^{II} 、 Ni^{II} 、 Co^{II} 、 Mg^{II} 与上述羧酸根离子配位时形成的“夹角”分别为 153.5° 、 133.2° 、 126.4° 和 91.7°),从而更有利于 V 型分子 SO_2 接近 Zn 不饱和位点。该吸附热变化趋势与图 2 所示吸附量变化趋势相一致,即 SO_2 分子与 MOFs 材料之间的相互作用越大,吸附热越大,其在 MOFs 材料中的吸附量越大。

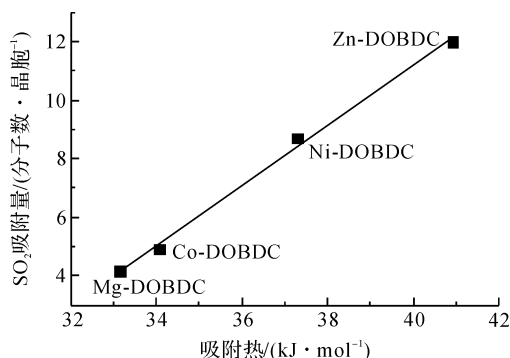
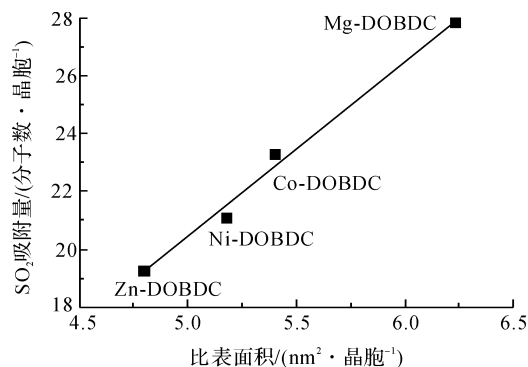


图 3 313 K 及 0.05 bar 时 SO_2 在 M-DOBDCs 材料中的吸附热与吸附量之间的关系曲线

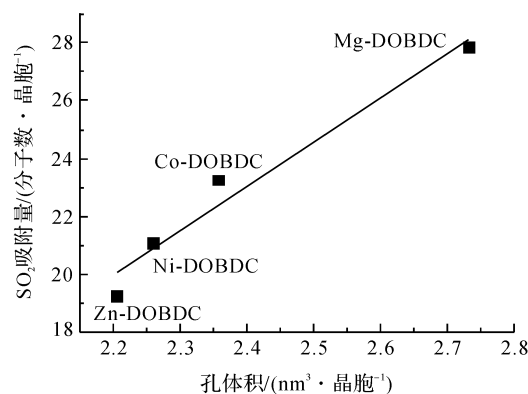
高压下 SO_2 在 M-DOBDCs 材料中的吸附量接近饱和,饱和和吸附量的差异主要与 MOFs 材料的结构性质(比表面积和孔体积)有关。313 K 及 1.0 bar 时 SO_2 在 M-DOBDCs 材料中的吸附量与该类材料结构性质(比表面积和孔体积)之间的关系如图 4 所示。从图 4 不难发现, SO_2 在 M-DOBDCs 材料中的吸附量随着该类材料的比表面积及孔体积呈线性增加,即 M-DOBDCs 材料的比表面积越大、孔体积越高, SO_2 在其中的吸附性能越好。

2.2 金属离子对烟道气中 SO_2 分离性能的影响

MOFs 材料除应具备较优的吸附性能外,还需具备较好的分离性能。为评估 M-DOBDCs 系列材料对烟道气中 SO_2 分离性能,揭示金属离子对分离性能的影响,本文计算了 313 K 及 0.1 bar 时上述含不同金属离子的 MOFs 材料对烟道气中 SO_2 的相对选择性系数,结果如图 5 所示。由图 5 可以发



(a) M-DOBDCs 材料的比表面积与 SO_2 吸附量的关系曲线



(b) M-DOBDCs 材料的体积与 SO_2 吸附量的关系曲线

图 4 313 K 及 1.0 bar 时不同金属离子的 M-DOBDCs 材料的结构性质与 SO_2 吸附量的关系曲线

现, M-DOBDCs 系列材料对 SO_2 的吸附选择性从大到小依次为: Zn-DOBDC、Ni-DOBDC、Co-DOBDC、Mg-DOBDC, 其中 Zn-DOBDC 对烟道气中 SO_2 的分离性能最优, 相对选择性系数约为 39.3。 SO_2 在 M-DOBDCs 中的吸附行为受烟道气中 CO_2 及 N_2 组分的影响, 进而影响 M-DOBDCs 材料对 SO_2 选择性。 M-DOBDCs 系列材料对 SO_2 分离性能的差异主要是由于烟道气中 N_2 、 CO_2 与 SO_2 存在竞争所致, N_2 和 CO_2 在不同金属离子的 M-DOBDCs 材料中吸附行为不同。

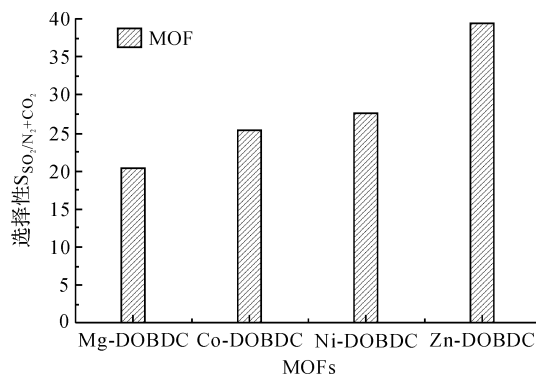


图 5 313 K 及 0.1 bar 下, 不同金属离子的 M-DOBDCs 材料对烟道气中 SO_2 选择性

($M_{\text{SO}_2} : M_{\text{N}_2} : M_{\text{CO}_2} = 0.002 : 0.848 : 0.150$)

为解释不同金属离子对烟道气中 SO₂ 分离性能的影响,本文中进一步统计了烟道气中 SO₂、N₂ 和 CO₂ 各组分在 M-DOBDCs 材料中的吸附量,结果如图 6 所示。研究表明 N₂ 在 M-DOBDCs 材料中的吸附量相当且较低,这是因为 N₂ 分子为非极性分子,不能有效的与不饱和金属位点结合,导致低压下 N₂ 分子在 M-DOBDCs 材料中吸附量较低。而 CO₂ 在 M-DOBDCs 中的吸附量则存在较大差异,例如 CO₂ 在 Zn-DOBDC 中的吸附量最小,在 Mg-DOBDC 吸附量最大,即在 Zn-DOBDC 体系中 CO₂ 与 SO₂ 之间的竞争最小。此外由于烟道气中的 N₂ 分子在 M-DOBDCs 中吸附量较低且数值相当,其对烟道气中 SO₂ 吸附影响不大,而 SO₂ 在 Zn-DOBDC 体系中的吸附量较大,且对其它气体吸附量不高,有效的提高了其对 SO₂ 分离效果。结合表 5 中 0.1 bar 时烟道气各组分(SO₂、N₂ 和 CO₂) 在 M-DOBDCs 材料中的吸附热可知, N₂ 在 M-DOBDCs 材料中的吸附热较低(约为 11.5~18.6 kJ/mol),CO₂ 在 Zn-DOBDC 材料中的吸附热(24.5 kJ/mol)小于 CO₂ 在其他 M-DOBDCs 材料中的吸附热,而 SO₂ 在 Zn-DOBDC 中的吸附热(46.7 kJ/mol)最大,即 SO₂ 与 Zn-DOBDC 之间较大的相互作用,增加了其对 SO₂ 的捕获,有效提高了 Zn-DOBDC 对烟道气中 SO₂ 的分离选择性。该结果从相互作用角度也进一步证明在 Zn-DOBDC 体系中 CO₂ 与 SO₂ 之间的竞争最小。

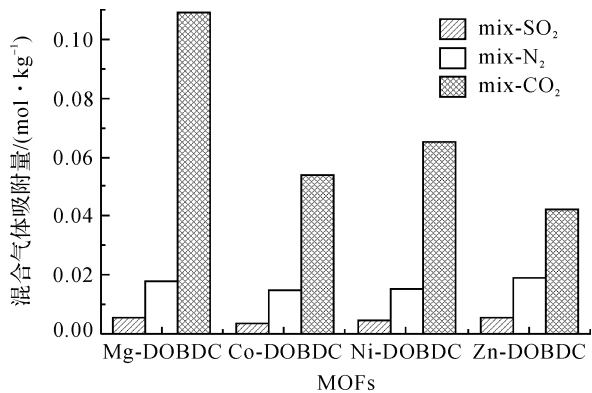


图 6 313 K 及 0.1 bar 下,烟道气中 SO₂、N₂ 和 CO₂ 在不同金属离子的 M-DOBDCs 材料中的吸附量 (M_{SO₂} : M_{N₂} : M_{CO₂} = 0.002 : 0.848 : 0.150)

为揭示 SO₂、N₂ 和 CO₂ 混合气在 M-DOBDCs 材料的吸附机制,以 Zn-DOBDC 为例,在模拟过程中统计了 SO₂、N₂ 和 CO₂ 混合气在该材料中的密度分布,结果如图 7 所示,SO₂、N₂ 和 CO₂ 主要吸附

在不饱和金属位点周围,可见 CO₂、N₂ 及 SO₂ 在吸附位点处存在竞争,但是 CO₂ 的四极矩较大,其与 Zn-DOBDC 之间的相互作用较大,所以 Zn-DOBDC 中烟道气中存在的 CO₂ 对 SO₂ 分离起主要影响。对比图 7(a)和图 7(c),不难发现 SO₂ 与 CO₂ 在 Zn-DOBDC 中吸附构象有所不同,从而造成了其密度分布图的差异。其中由于 SO₂ 分子构型为 V 形分子,Zn-DOBDC 材料中金属离子与其配位的羧酸根离子形成的“夹角”约为 153.5°,SO₂ 分子能够以多种构象靠近不饱和金属原子,增加了 SO₂ 与不饱和金属离子接触概率,因此 SO₂ 分子在 Zn-DOBDC 材料中的密度分布图为环绕状(图 7(a))。而 CO₂ 为直线型分子,在吸附过程中为保证吸附质和吸附剂分子之间具有较大的相互作用,只能以一端“进攻”形式靠近不饱和金属位点(图 7(d)),因此 CO₂ 分子在 Zn-DOBDC 材料中吸附位点较为集中(图 7(c))。随着 M-DOBDCs 材料中金属离子的改变,金属离子与羧酸根离子形成的“夹角”逐渐变小,SO₂ 越来越难靠近吸附位点,而 CO₂ 分子与金属离子接触概率则不会因为该 MOF 材料中金属离子和有机配体之间的夹角改变而改变,反而会因为夹角的逐渐变小,CO₂ 能够与有机配体周围更多的原子接触,相互作用增强(例如 CO₂ 分子与 Mg-DOBDC 之间相互作用较强,表 5)。

表 5 0.1 bar 时烟道气中 SO₂、N₂ 和 CO₂ 在 M-DOBDCs 材料中的吸附热

MOFs 材料	Q _{st} /(kJ · mol ⁻¹)		
	SO ₂	N ₂	CO ₂
Mg-DOBDC	36.9	11.5	28.7
Co-DOBDC	42.7	13.2	26.8
Ni-DOBDC	43.7	13.4	27.4
Zn-DOBDC	46.7	18.6	24.5

在实际应用中,材料除了应具有较好的吸附性能和优良的选择性之外,还需要具有良好的再生性能和较大的处理量。工作容量是反映材料处理量大小及可再生性能优劣的参数,为此文中计算了不同 M-DOBDCs 材料的 SO₂ 工作容量,结果如图 8 所示,可以看出 VSA 过程中, Mg-DOBDC、Zn-DOBDC 具有较高的 SO₂ 工作容量,结合图 4 可知 Zn-DOBDC 对烟道气中 SO₂ 的选择性最大,可见 Zn-DOBDC 适用于 VSA 过程中烟道气中 SO₂ 的分离。

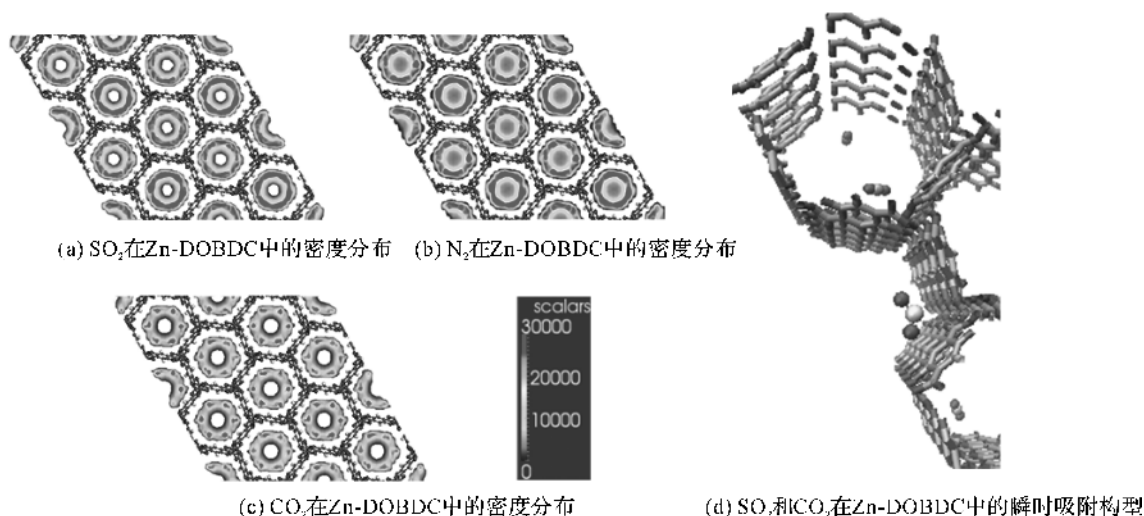


图7 313 K及0.1 bar时烟道气中 SO_2 、 N_2 和 CO_2 在 Zn-DOBDC 材料中的密度分布以及 SO_2 和 CO_2 在 Zn-DOBDC 中的瞬时吸附构型

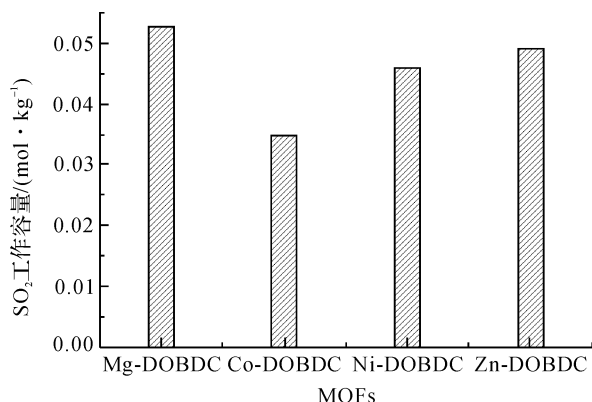


图8 313 K时VSA过程中不同金属离子的M-DOBDCs材料的 SO_2 工作容量

3 结论

本文采用GCMC模拟探讨了含不饱和金属位点的M-DOBDCs材料对 SO_2 的捕获性能,研究表明,低压下, SO_2 在M-DOBDCs材料中的吸附性能主要受吸附质和吸附剂之间的相互作用影响, SO_2 与MOFs材料之间的相互作用越大, SO_2 在其中的吸附性能越好;高压下, SO_2 的吸附性能与M-DOBDCs材料的比表面积、孔体积等结构因素密切相关,比表面积、孔体积越大, SO_2 在其中的吸附性能越好。此外,论文进一步揭示了不同金属离子的M-DOBDCs材料对烟道气中 SO_2 的分离性能,研究表明,烟道气中 N_2 在不同金属离子的M-DOBDCs材料中吸附量相当且较低,不同金属离子对烟道气分离性能差异主要由 CO_2 与 SO_2 在不同M-DOBDCs中竞争效应不同所致。M-DOBDCs材

料对烟道气中 SO_2 分离性能和MOFs材料与吸附质之间的相互作用有关。金属离子和有机配体中的羧酸根离子配位时所形成的夹角越大, SO_2 与M-DOBDCs中的不饱和金属位点之间接触概率越大,相互作用越强,而对于 CO_2 分子,角度越小则越利于 CO_2 分子靠近不饱和金属离子,最终导致该材料对烟道气中 SO_2 的分离性能越好。对于M-DOBDCs材料,综合考虑其对 SO_2 的吸附量和相对选择系数及工作容量,可知Zn-DOBDC是可用于烟道气中VSA过程 SO_2 分离的备选材料。

参考文献:

- [1] 薛菲,石劲松. 烟气脱硫技术现状与发展建议[J]. 江苏化工,2001,29(2):32-35.
- [2] Davini P. SO_2 and NO_x adsorption properties of activated carbons obtained from a pitch containing iron derivatives[J]. Carbon,2001,39(14):2173-2179.
- [3] Deng H, Yi H, Tang X, et al. Adsorption equilibrium for sulfur dioxide, nitric oxide, carbon dioxide, nitrogen on 13X and 5A zeolites[J]. Chemical Engineering Journal, 2012,188:77-85.
- [4] Ridha F N, Manovic V, Macchi A, et al. The effect of SO_2 on CO_2 capture by CaO-based pellets prepared with a kaolin derived $\text{Al}(\text{OH})_3$ binder[J]. Applied Energy, 2012,92:415-420.
- [5] Lu H, Smirniotis P G. Calcium oxide doped sorbents for CO_2 uptake in the presence of SO_2 at high temperatures[J]. Industrial & Engineering Chemistry

- Research, 2009, 48(11): 5454-5459.
- [6] Sun P, Grace J R, Lim C J, et al. Removal of CO₂ by calcium-based sorbents in the presence of SO₂ [J]. *Energy & Fuels*, 2007, 21(1): 163-170.
- [7] Peterson G W, Karwacki C J, Feaver W B, et al. Zirconium hydroxide as a reactive substrate for the removal of sulfur dioxide [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2009, 48(4): 1694-1698.
- [8] Seredych M, Bandosz T J. Effects of surface features on adsorption of SO₂ on graphite oxide/Zr(OH)₄ composites [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2010, 114(34): 14552-14560.
- [9] Seredych M, Mabayoje O, Bandosz T J. Involvement of water and visible light in the enhancement in SO₂ adsorption at ambient conditions on the surface of zinc (hydr) oxide/graphite oxide composites [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, 223: 442-453.
- [10] 舒欣, 李春光, 任家君, 等. 国内天然气干法脱硫剂的比较研究 [J]. *广东化工*, 2010(1): 89-90.
- [11] 田正山. 新型湿法脱硫催化剂的开发与性能研究 [D]. 郑州: 郑州大学, 2006.
- [12] Ou H C, Long J R, Yaghi O M. Introduction to metal-organic frameworks [J]. *Chemical Reviews*, 2012, 112(2): 673-674.
- [13] Gygi D, Bloch E D, Mason J A, et al. Hydrogen storage in the expanded pore metal-organic frameworks M₂(dobpdc) (M = Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Zn) [J]. *Chemistry of Materials*, 2016, 28(4): 1128-1138.
- [14] Savage M, Da Silva I, Johnson M, et al. Observation of binding and rotation of methane and hydrogen within a functional metal-organic framework [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2016, 138(29): 9119-9127.
- [15] Vieira Soares C, Damasceno Borges D, Wiersum A, et al. Adsorption of small molecules in the porous zirconium-based metal organic framework MIL-140A (Zr): a joint computational-experimental approach [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2016, 120(13): 7192-7200.
- [16] Zhai Q G, Bu X, Mao C, et al. Systematic and dramatic tuning on gas sorption performance in heterometallic metal-organic frameworks [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2016, 138(8): 2524-2527.
- [17] Chen Y P, Liu Y, Liu D, et al. Direct measurement of adsorbed gas redistribution in metal-organic frameworks [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, 137(8): 2919-2930.
- [18] Foo M L, Matsuda R, Hijikata Y, et al. An adsorbate discriminatory gate effect in a flexible porous coordination polymer for selective adsorption of CO₂ over C₂H₂ [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2016, 138(9): 3022-3030.
- [19] Luo F, Yan C, Dang L, et al. UTSA-74: A MOF-74 isomer with two accessible binding sites per metal center for highly selective gas separation [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2016, 138(17): 5678-5684.
- [20] Fu J, Das S, Xing G, et al. Fabrication of COF-MOF composite membranes and their highly selective separation of H₂/CO₂ [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2016, 138(24): 7673-7680.
- [21] Li B, Liu J, Nie Z, et al. Metal-organic frameworks as highly active electrocatalysts for high-energy density, aqueous zinc-polyiodide redox flow batteries [J]. *Nano Letters*, 2016, 16(7): 4335-4340.
- [22] Kim D, Whang D R, Park S Y. Self-healing of molecular catalyst and photosensitizer on metal-organic framework: robust molecular system for photocatalytic H₂ evolution from water [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2016, 138(28): 8698-8701.
- [23] Li P Z, Wang X J, Liu J, et al. A Triazole-containing metal-organic framework as a highly effective and substrate size-dependent catalyst for CO₂ conversion [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2016, 138(7): 2142-2145.
- [24] He H, Song Y, Sun F, et al. Sorption properties and nitroaromatic explosives sensing based on two isostructural metal-organic frameworks [J]. *Crystal Growth & Design*, 2015, 15(4): 2033-2038.
- [25] Shustova N B, Cozzolino A F, Reineke S, et al. Selective turn-on ammonia sensing enabled by high-temperature fluorescence in metal-organic frameworks with open metal sites [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2013, 135(36): 13326-13329.
- [26] Wang Y, Wang L, Chen H, et al. Fabrication of highly sensitive and stable hydroxylamine electrochemical sensor based on gold nanoparticles and metal-metalloporphyrin framework modified electrode [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(28): 18173-18181.

- [27] Levine D J, Runcevski T, Kapelewski M T, et al. Olsalazine-based metal-organic frameworks as biocompatible platforms for H₂ adsorption and drug delivery[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2016, 138(32):10143-10150.
- [28] Chowdhuri A R, Singh T, Ghosh S K, et al. Carbon dots embedded magnetic nanoparticles @ chitosan @ metal organic framework as a nanoprobe for pH sensitive targeted anticancer drug delivery [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(26):16573-16583.
- [29] Yang Y, Hu Q, Zhang Q, et al. A large capacity cationic metal-organic framework nanocarrier for physiological pH responsive drug delivery[J]. *Molecular Pharmaceutics*, 2016, 13(8):2782-2786.
- [30] Bloch E D, Queen W L, Chavan S, et al. Gradual release of strongly bound nitric oxide from Fe₂(NO)₂(dobdc) [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, 137(10):3466-3469.
- [31] Sumida K, Rogow D L, Mason J A, et al. Carbon dioxide capture in metal-organic frameworks [J]. *Chemical Reviews*, 2011, 112(2):724-781.
- [32] Suh M P, Park H J, Prasad T K, et al. Hydrogen storage in metal-organic frameworks [J]. *Chemical Reviews*, 2011, 112(2):782-835.
- [33] Zhou W, Wu H, Yildirim T. Enhanced H₂ adsorption in isostructural metal-organic frameworks with open metal sites: strong dependence of the binding strength on metal ions[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2008, 130(46):15268-15269.
- [34] Wu H, Zhou W, Yildirim T. High-capacity methane storage in metal-organic frameworks M₂(dhtp): the important role of open metal sites[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2009, 131(13):4995-5000.
- [35] Caskey S R, Wong-Foy A G, Matzger A J. Dramatic tuning of carbon dioxide uptake via metal substitution in a coordination polymer with cylindrical pores[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2008, 130(33):10870-10871.
- [36] Britt D, Tranchemontagne D, Yaghi O M. Metal-organic frameworks with high capacity and selectivity for harmful gases [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2008, 105(33):11623-11627.
- [37] Glover T G, Peterson G W, Schindler B J, et al. MOF-74 building unit has a direct impact on toxic gas adsorption[J]. *Chemical Engineering Science*, 2011, 66(2):163-170.
- [38] Sun W, Lin L C, Peng X, et al. Computational screening of porous metal-organic frameworks and zeolites for the removal of SO₂ and NO_x from flue gases [J]. *AIChE Journal*, 2014, 60(6):2314-2323.
- [39] Peng X, Cao D. Computational screening of porous carbons, zeolites, and metal organic frameworks for desulfurization and decarburization of biogas, natural gas, and flue gas [J]. *AIChE Journal*, 2013, 59(8):2928-2942.
- [40] Yu J, Ma Y, Balbuena P B. Evaluation of the impact of H₂O, O₂, and SO₂ on postcombustion CO₂ capture in metal-organic frameworks [J]. *Langmuir*, 2012, 28(21):8064-8071.
- [41] Yazaydin A O, Snurr R Q, Park T H, et al. Screening of metal-organic frameworks for carbon dioxide capture from flue gas using a combined experimental and modeling approach[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2009, 131(51):18198-18199.
- [42] Mayo S L, Olafson B D, Goddard W A. DREIDING: a generic force field for molecular simulations [J]. *Journal of Physical Chemistry*, 1990, 94(26):8897-8909.
- [43] Rappé A K, Casewit C J, Colwell K S, et al. UFF, a full periodic table force field for molecular mechanics and molecular dynamics simulations[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1992, 114(25):10024-10035.
- [44] Xu Q, Zhong C. A general approach for estimating framework charges in metal-organic frameworks [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2010, 114(11):5035-5042.
- [45] Potoff J J, Siepmann J I. Vapor-liquid equilibria of mixtures containing alkanes, carbon dioxide, and nitrogen[J]. *AIChE Journal*, 2001, 47(7):1676-1682.
- [46] Okolic F, Guissani Y, Guillot B. Molecular dynamics simulations of thermodynamic and structural properties of liquid SO₂ [J]. *Molecular Physics*, 1985, 56:239-253.

Molecular simulation study on adsorption and separation of SO₂ in flue gas by metal organic frameworks with unsaturated metal sites

WEI Qiuyun¹, SHEN Chongbin^{1,2}, KONG Zhe³, ZHANG Li¹

(1. School of Sciences, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China;

2. Hangzhou Middle School Affiliated to Beijing Normal University, Hangzhou 310002, China;

3. College of Materials & Environmental Engineering, Hangzhou Dianzi University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: Metal Organic Frameworks (MOFs) is considered as the most promising material for absorbing and separating sulfide compounds for its advantages of high specific surface area and porosity, adjustable pore size, and good thermodynamics and chemical stability. In this paper, molecular simulation method was employed to study the adsorption and separation of SO₂ by MOFs with unsaturated metal sites, to reveal the factors influencing the adsorption/separation properties. The research results suggest that, in case of low pressure, the SO₂ absorption property of MOFs depends on the interaction between SO₂ and MOFs, and great interaction between SO₂ and MOFs means high absorption property; in case of high pressure, the SO₂ adsorption property of MOFs is decided by specific surface area and pore volume. The larger the angle between metal ion and organic ligands is, the larger the probability that the SO₂ in flue gas contacts the unsaturated metal sites of M-DOBDCs (M-DOBDCs refer to cellular materials formed by metal ions of M^{II} (Co, Ni, Mg, etc.) and 2,5-dioxido-1,4-benzenedicarboxylate (DOBDC) by means of ligand coordination) is, the greater the interaction between M-DOBDCs and SO₂ in flue gas is, and the better M-DOBDC performs in separating SO₂ in flue gas. The M-DOBDCs containing different metal ions are of similar property of absorbing N₂ in flue gas, and the difference of M-DOBDCs containing different metal ions in the property of separating flue gas is mainly caused by the difference between CO₂ and SO₂ in competitive effect in M-DOBDCs. Zn-DOBDC is a good candidate for separating SO₂ from flue gas in VSA process.

Key words: metal organic frameworks; flue gas; adsorption/separation; molecular simulation

(责任编辑:唐志荣)