



华东理工大学学报(自然科学版)

Journal of East China University of Science and Technology

ISSN 1006-3080, CN 31-1691/TQ

《华东理工大学学报(自然科学版)》网络首发论文

题目: 单层多孔石墨烯膜结构对C₂烃气体分离性能影响分子动力学研究
作者: 奚靖宇, 黄凯, 练成, 刘洪来
DOI: 10.14135/j.cnki.1006-3080.20230316001
收稿日期: 2023-03-16
网络首发日期: 2023-05-17
引用格式: 奚靖宇, 黄凯, 练成, 刘洪来. 单层多孔石墨烯膜结构对C₂烃气体分离性能影响分子动力学研究[J/OL]. 华东理工大学学报(自然科学版).
<https://doi.org/10.14135/j.cnki.1006-3080.20230316001>



网络首发: 在编辑部工作流程中, 稿件从录用到出版要经历录用定稿、排版定稿、整期汇编定稿等阶段。录用定稿指内容已经确定, 且通过同行评议、主编终审同意刊用的稿件。排版定稿指录用定稿按照期刊特定版式(包括网络呈现版式)排版后的稿件, 可暂不确定出版年、卷、期和页码。整期汇编定稿指出版年、卷、期、页码均已确定的印刷或数字出版的整期汇编稿件。录用定稿网络首发稿件内容必须符合《出版管理条例》和《期刊出版管理规定》的有关规定; 学术研究成果具有创新性、科学性和先进性, 符合编辑部对刊文的录用要求, 不存在学术不端行为及其他侵权行为; 稿件内容应基本符合国家有关书刊编辑、出版的技术标准, 正确使用和统一规范语言文字、符号、数字、外文字母、法定计量单位及地图标注等。为确保录用定稿网络首发的严肃性, 录用定稿一经发布, 不得修改论文题目、作者、机构名称和学术内容, 只可基于编辑规范进行少量文字的修改。

出版确认: 纸质期刊编辑部通过与《中国学术期刊(光盘版)》电子杂志社有限公司签约, 在《中国学术期刊(网络版)》出版传播平台上创办与纸质期刊内容一致的网络版, 以单篇或整期出版形式, 在印刷出版之前刊发论文的录用定稿、排版定稿、整期汇编定稿。因为《中国学术期刊(网络版)》是国家新闻出版广电总局批准的网络连续型出版物(ISSN 2096-4188, CN 11-6037/Z), 所以签约期刊的网络版上网络首发论文视为正式出版。

单层多孔石墨烯膜结构对 C₂ 烃气体分离性能影响 分子动力学研究

奚靖宇¹, 黄凯², 练成^{1,2}, 刘洪来^{1,2}

(华东理工大学 1. 化工学院; 2. 化学与分子工程学院, 上海 200237)

摘要: C₂ 烃是石油化工中重要的中间体。目前常用低温精馏法分离 C₂ 烃气体获得聚合级纯度的气体单体, 但该过程耗能巨大。通过膜分离技术分离 C₂ 烃气体, 可极大地减少能耗和降低生产成本。单层多孔石墨烯膜具有良好的气体分离性能, 具有分离 C₂ 烃气体的潜力, 然而相关研究较少。本文利用分子动力学模拟研究了孔径、孔形状、官能团修饰对纳米多孔石墨烯膜分离 C₂ 烃气体的效率和选择性的影响。结果表明孔径为 $4.39 \times 10^{-10} \sim 4.84 \times 10^{-10}$ m 的石墨烯膜对乙烷的截留性能较好, 乙烯的通过率较高; 圆形孔具有较高的气体通过效率而扁平的孔具有较高的气体分离的选择性, 孔短径为 5.10×10^{-10} m、孔长径为 11.64×10^{-10} m 的石墨烯膜乙烯通量较大, 对乙烷的截留性能较好; 孔径为 5.96×10^{-10} m 且孔口周围带有两个羧基的石墨烯膜对乙烯的截留性能较好, 乙炔的通过率较高。所得模拟结果为实际设计高效、高选择性分离 C₂ 烃气体的单层多孔石墨烯膜提供理论见解。

关键词: 单层多孔石墨烯膜; C₂ 烃气体; 分子动力学模拟; 分离; 吸附

中图分类号: TQ013.1

文献标志码: A

石油化工行业是国民经济支柱产业, 乙烯、乙炔作为重要化工中间体的原料, 在全球消耗量巨大。工业生产中常用裂解法生产乙烯、乙炔, 但制备得到的产物中通常含有少量的乙烷等杂质, 必须要进一步分离才能获得高纯度聚合级的乙烯、乙炔^[1-5]。然而, 乙烷、乙烯、乙炔具有相同的碳原子数, 大小、结构、化学性质相似, 分离难度巨大。

低温精馏法是当前在工业上应用最为广泛的乙烷乙烯分离技术^[6]。在低温、高压的条件下使混合气中各组分冷凝为液态, 利用各组分挥发度的差异, 在精馏塔不同温度区间下逐一分离, 以得到纯组分^[1, 7]。低温精馏工艺具有高收率、高纯度、分离技术纯熟等优点, 但是该工艺需要较低的操作温度和较高的操作压力, 工艺流程复杂, 能耗和设备费用偏高^[8-9]。当下, 国际市场的能源价格持续攀升, 发展绿色、高效

的分离技术迫在眉睫。膜分离技术相较于传统的分离技术, 拥有成本低、易操作、占地面积小以及易维护的优点, 可节省能耗, 是未来气体分离技术的重要发展方向之一^[10-12]。

石墨烯自 2004 年被发现以来^[13], 以优良的电学、力学、导热等性能^[14-16] 而获得材料学领域的青睐。由于其极薄的厚度、绝佳的化学稳定性和机械强度, 研究者们基于分子筛效应, 在石墨烯中引入适当的孔洞, 将其用于分离^[17-23]。Koenig^[24] 等利用紫外线照射石墨烯, 制得多孔的石墨烯膜, 通过实验测量 H₂、CO₂、N₂、CH₄ 等气体分子通过该石墨烯膜的渗透率, 发现分子扩散速率与分子尺寸成反比; Jiang^[25] 等通过第一性原理计算了两种单层多孔石墨烯膜(孔1: 孔边缘由N和H原子修饰, 形状近似矩形, 尺寸为 $(3.0 \times 10^{-10})\text{m} \times (3.8 \times 10^{-10})\text{m}$; 孔2: 孔边缘由

收稿日期: 2023-03-16

基金项目: 国家重点研发计划(2019YFC1906702); 中央高校基金科研业务费专项资金资助(2022ZFJH004)

作者简介: 奚靖宇(1995—), 男, 上海人, 硕士生, 主要从事分子动力学模拟的研究。E-mail: jyxjy@outlook.com

通信联系人: 黄凯, E-mail: hk0537@ecust.edu.cn

H原子修饰,尺寸为 $(2.5 \times 10^{-10})\text{m} \times (3.8 \times 10^{-10})\text{m}$ 对 H_2/CH_4 混合气的分离选择性,结果表明孔 1 和孔 2 对于 H_2/CH_4 混合气的分离选择性分别可达 10^8 和 10^{23} ; Du^[26]等通过分子动力学 (Molecular dynamics, MD),发现调节多孔石墨烯膜孔的形状和大小可以控制 H_2 和 N_2 的选择性和渗透率,孔径为 $6.525 \times 10^{-10}\text{m}$ 时分离选择性最好;贾晓霞^[27]等人通过密度泛函理论 (Density functional theory, DFT) 计算和 MD 模拟相结合的方法,调节多孔石墨烯膜的孔径用于分离 CH_4/N_2 ,比较气体分离选择性,发现孔径约为 $4.06 \times 10^{-10}\text{m}$ 的多孔石墨烯膜能够高效地从 CH_4 中分离 N_2 。孙成珍等^[28]通过 MD 模拟研究了 4 种气体分子(He , H_2 , N_2 和 CH_4) 在多孔石墨烯中的渗透过程,他们的结果表明气体分子对石墨烯纳米孔的渗透不仅与分子本征的动力学参数有关,还与分子在石墨烯表面的吸附有关,分子在石墨烯表面的吸附越强,分子的渗透通量越大。此外,对纳米孔进行官能团修饰也会影响材料的分离性能。例如, Wen 等^[29]通过 MD 模拟分析了三种功能化的纳米孔 (N/H 修饰、全 H 修饰和 N- CH_3 修饰)对 CH_4/CO_2 分离性能的影响,发现功能化的纳米孔能够显著改善多孔石墨烯分离膜的渗透性和选择性,可将 CO_2 分子在多孔石墨烯中的渗透率提高到 10^6 GPU($1\text{ GPU} = 3.35 \times 10^{-10}\text{ mol/s}\cdot\text{m}^2\cdot\text{Pa}$)。

上述研究均表明,多孔石墨烯膜具有超高的渗透率和选择性,在实现混合气体的高效分离方面有很大的潜力。然而目前对于纳米多孔石墨烯膜分离 C_2 烃气体的研究相对较少。本文利用 MD 模拟研究了不同孔径、孔形状、官能团修饰的纳米多孔石墨烯材料对乙烷、乙烯、乙炔气体分离的效率和选择性的影响,筛选出有利于从混合气体中分离乙烯和乙炔的石墨烯孔,为实际 C_2 烃气体分离材料的设计与优

化提供理论指导。

1 模拟方法与模型

本文中的 MD 模拟是通过 Materials Studio 软件中 Forcite 模块^[30]实现,在 298 K 下,基于正则系综,MD 模拟使用 Velocity-Verlet 算法,使用 Nose 热浴控温。静电相互作用采用 Ewald 方法处理,截断半径为 $12.5 \times 10^{-10}\text{m}$ 。范德华相互作用则采用 Atom based 的方法,截断半径为 $12.5 \times 10^{-10}\text{m}$ 。将石墨烯模型优化后,进行分子动力学模拟。其中, Universal Force Field(UFF)力场用于描述吸附质间的相互作用以及吸附质和吸附剂间的相互作用,范德华相互作用的截断半径为 1.25 nm。UFF 力场是一种普适型力场,覆盖全部周期表元素,其计算精度可满足一般计算要求^[31]。

MD 模拟的模型如图 1 所示。建立一个 $(21.8 \times 10^{-10})\text{m} \times (10.2 \times 10^{-10})\text{m} \times (80.0 \times 10^{-10})\text{m}$ 的模拟盒子,用 1 个优化好的纳米多孔石墨烯薄片(162 个 C 原子)将整个模拟盒子的高分割成 2 等分,将石墨烯的所有碳原子保持固定。在盒子的一侧放入 50 个分子,称之为气室,盒子的另一侧称之为扩散区域。在模拟过程中,如果气体分子出现在扩散区域,则此气体分子被认为是穿过气体。系统在 3 个维度上使用周期性边界,并在 z 轴方向上加入真空层减少周期性影响,模拟采用 NVT 系综,将模拟温度控制在 298 K,模拟时间为 1000 ps,步长为 1 fs。为了考察氢饱和的纳米多孔石墨烯对乙烷、乙烯、乙炔混合气体的分离性能。初始状态下,气体分子聚集在模拟盒子一侧的气室内,随着模拟时间的变化,气体可以扩散到扩散区域,扩散到另一侧的气体即为穿透分子。

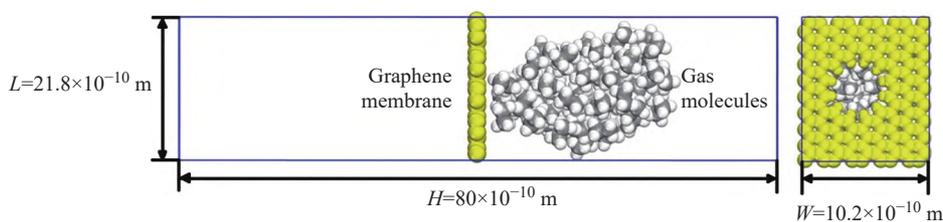


图 1 纯组分乙烷的 MD 模拟系统

Fig. 1 MD simulation system of pure ethane

进一步探究孔参数对气体分离效果的影响,考察孔尺寸、孔口周围修饰基团、孔形状对气体通过膜的选择性和效率的影响。孔尺寸和孔形状是通过去

除石墨烯环上的碳并用 H 饱和来调控;孔口周围修饰是通过挖除石墨烯环上的碳并用一定量的 COOH 和 H 共同饱和来控制。如图 2 所示, (a)、(b)、

(c)、(d)、(e)、(f) 分别为去除 2~7 个石墨烯环的孔, 分别命名为 p2、p3、p4、p5、p6、p7; (g)、(h) 是挖除了 7 个石墨烯环但与 p7 孔形状不同的两孔, 分别命名为 p7(2)、p7(3); (i)、(j) 是分别用 1、2 个羧基基团修饰的 p6 孔, 分别命名为 p6-1COOH、p6-2COOH; (k)、(l) 是分别用 1、2 个羧基基团修饰的 p7 孔, 分别命名为 p7-1COOH、p7-2COOH。

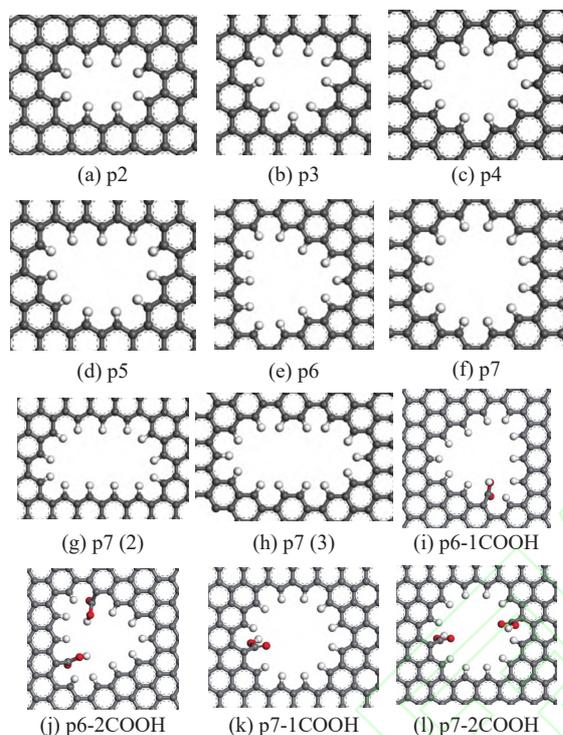


图 2 石墨烯膜纳米孔的模型(C 原子: 灰色; H 原子: 白色; O 原子: 红色)

Fig. 2 Model of nanopores in the graphene membranes. (C atom: Gray; H atom: White; O atom: Red)

分离膜的效率是衡量膜性能的重要指标之一, 可以通过统计单位时间内乙烷、乙烯、乙炔分子在模拟盒子穿过石墨烯膜的气体分子数来考察。单位时间内透过气体分子数越多, 气体通量越大, 分离效率越高。分离膜的选择性是膜性能的另一个重要指标, 在一般情况下, 分离膜的选择性和效率两者是互相制约的, 选择性越高效率越低, 反之亦然。选择性的计算公式为:

$$S = \frac{x_i/x_0}{y_i/y_0} \times 100\% \quad (1)$$

其中, x_i 、 y_i 分别是各组分穿过膜的气体分子数, 又多次模拟结果平均得到; x_0 、 y_0 是系统初始时气室里各组分气体分子数。由于初始时气室里各组分气体分子数相等, 该式可简化为:

$$S = \frac{x_i}{y_i} \times 100\% \quad (2)$$

2 结果与讨论

2.1 孔径对气体分离的影响

为了探索孔径对分离性能的影响, 计算了单层多孔石墨烯结构的电子云密度 (等值面为 $\pm 0.02 \text{ e}/10^{-10} \text{ m}^2$)^[25,27,32], 以获得多孔石墨烯孔内边缘的最短距离(s)和最长距离(l), 平均孔径(d)可定义为最短距离(s)和最长距离(l)的平均值, 如图 3 所示。各孔的孔径如表 1 所示。乙烷、乙烯和乙炔分子的动力学直径分别为 $4.42 \times 10^{-10} \text{ m}$, $4.23 \times 10^{-10} \text{ m}$ 和 $3.30 \times 10^{-10} \text{ m}$ ^[33-34]。动力学直径是用来描述运动中分子的有效尺寸的概念。它指的是有零动能的两个分子碰撞时所能达到的最小距离。分子动力学直径一般由实验得出, 决定动力学直径的数据包括的维里系数、黏度、范德华系数及气体的临界体积等^[35]。

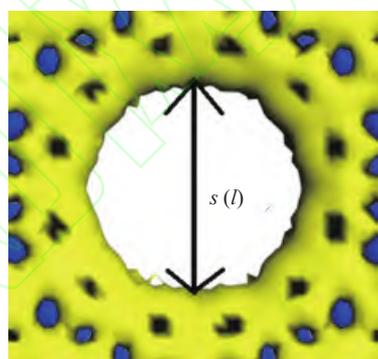


图 3 石墨烯孔电子云密度 (isofaces = $\pm 0.02 \text{ e}/10^{-10} \text{ m}^2$)
Fig. 3 Electron cloud density of graphene pores (isofaces = $\pm 0.02 \text{ e}/10^{-10} \text{ m}^2$)

表 1 H 饱和的纳米孔石墨烯孔径

Table 1 Pore size of graphene pore with H-passivated

| Pore | $s/10^{-10}\text{m}$ | $l/10^{-10}\text{m}$ | $d/10^{-10}\text{m}$ |
|------|----------------------|----------------------|----------------------|
| p2 | 1.88 | 3.48 | 2.68 |
| p3 | 3.96 | 3.96 | 3.96 |
| p4 | 3.45 | 5.42 | 4.44 |
| p5 | 3.76 | 5.92 | 4.84 |
| p6 | 5.47 | 5.47 | 5.47 |
| p7 | 5.96 | 5.96 | 5.96 |

通过 MD 模拟计算, 得到相同时间内, 气体分子通过不同孔径石墨烯膜的数量, 如图 4(a) 所示。结果表明乙烷、乙烯、乙炔三种气体分子难以通过 p2 型孔 (孔径为 $2.68 \times 10^{-10} \text{ m}$), 即三种气体分子均不能通过孔径小于或等于 $2.68 \times 10^{-10} \text{ m}$ 的膜。这是由于三种气体分子的动力学直径均大于多孔石墨烯膜

的孔径,导致它们无法通过。当石墨烯膜的孔径增大至 p3(孔径为 3.96×10^{-10} m)时,石墨烯膜能够通过少量乙烯和乙炔,而乙烷则无法通过,这是由于乙烷的动力学直径为仍旧大于 p3 的孔径,即乙烷分子不能通过单层多孔石墨烯膜;对于乙炔和乙烯,虽然它们动力学直径与 p3 的孔径相差不大,但是由于分子构型的限制,它们通过石墨烯孔仍比较困难。当石墨烯膜的孔径增大到 p5-p7(孔径为 4.84×10^{-10} m~ 5.96×10^{-10} m)时,其孔径超过乙烷的动力学直径,出现有乙烷分子通过多孔石墨烯膜的现象,且孔径增大到 p6(孔径为 5.47×10^{-10} m)时,膜对乙烷分子截留性能降低。以乙炔分子为例,其通过不同孔径石墨烯膜的分子数随时间变化的关系如图 4(b) 所示。结果表明单层多孔石墨烯膜的孔径对乙炔气体的通过速率有影响,随着多孔石墨烯膜孔径的增大,曲线的陡峭程度也随之增大。这意味着孔径越大,气体分子通过膜的速率越快。对 p7 孔径的膜来说,在 $t =$

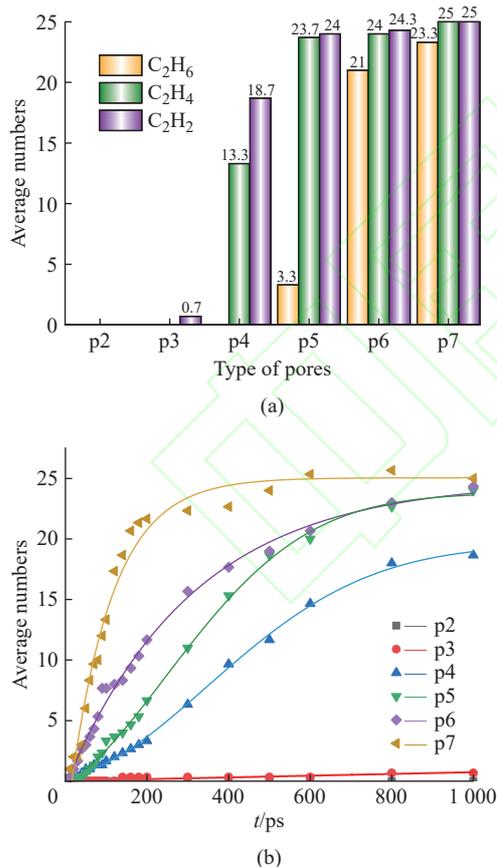


图 4 (a) 三种纯组分气体通过不同孔径石墨烯膜的平均分子数; (b) 纯组分乙炔在不同孔径的石墨烯膜的气体分子的通过数随时间变化

Fig. 4 (a) Numbers of gas molecules pass through the graphene membranes with different pore sizes; (b) Time-dependent number of pure acetylene molecules pass through the graphene membranes with different pore sizes

200 ps 时即可快速达到平衡,透过石墨烯膜的乙炔分子数目达到最大值。

图 5(a) 展示了不同孔径石墨烯膜中,相同时间内,乙烷/乙烯混合气体通过的平均分子数。根据式 (2) 计算得到各孔径石墨烯膜对乙烯/乙烷混合气体的分离选择性,如图 5(b) 所示。当石墨烯膜的孔为 p3(孔径为 3.96×10^{-10} m)时,乙烷/乙烯混合气体难以通过石墨烯膜;当石墨烯膜的孔径增大至 p4-p5(孔径为 4.44×10^{-10} m- 4.84×10^{-10} m)时,乙烷/乙烯混合气体中的乙烯分子大量通过石墨烯膜,而乙烷分子仅有少量通过,石墨烯膜具有较高的分离选择性;当石墨烯膜的孔径增大至 p6-p7(孔径为 5.47×10^{-10} m- 5.96×10^{-10} m)时,混合气体中的乙烯分子通过的石墨烯膜的数量与 p4-p5 孔的数量大致相等,而乙烷分子通过石墨烯膜的数量显著增加,两者通过石墨烯膜的数量接近相等,石墨烯膜的分离选择性大幅降低,分离效果不佳。

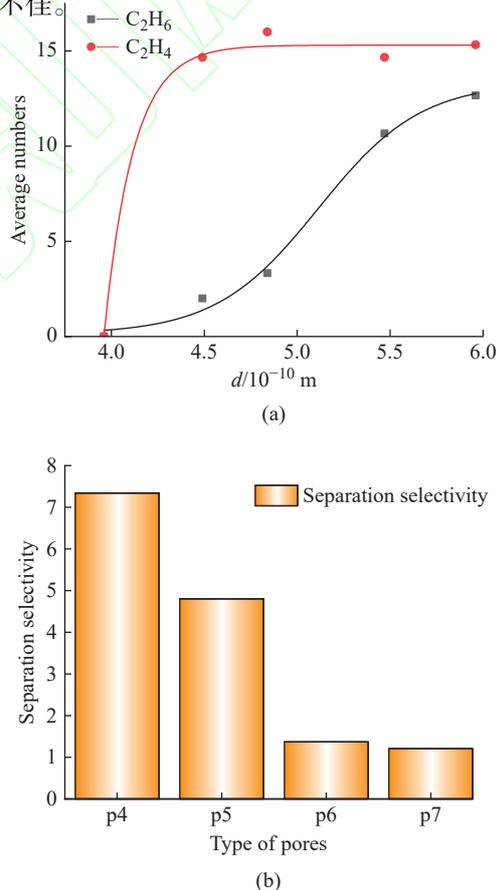


图 5 (a) 不同孔径的石墨烯膜通过乙烷/乙烯混合气体的平均分子数; (b) 不同孔径的石墨烯膜通过乙烷/乙烯混合气体的选择性

Fig. 5 (a) Numbers of ethane-ethylene mixed gas molecules passing through the graphene membranes with different pore sizes; (b) Separation selectivity of graphene membranes with different pore size for ethylene/ethane

图 6(a) 展示了不同孔径石墨烯膜中, 相同时间内, 乙烯/乙炔混合气体通过的平均分子数。根据式 (2) 计算得到各孔径石墨烯膜对乙烯/乙炔混合气体的分离选择性, 如图 6(b) 所示。当石墨烯膜的孔为 p3(孔径为 3.96×10^{-10} m) 时, 混合气体中的乙烯/乙炔均难以通过石墨烯膜; 当石墨烯膜的孔径增大至 p4(孔径为 4.44×10^{-10} m) 时, 混合气体中的乙烯/乙炔分子能够通过石墨烯膜, 并且两者通过石墨烯膜的数量没有很大差距; 当石墨烯膜的孔径增大至 p5-p7(孔径为 4.84×10^{-10} – 5.96×10^{-10} m) 时, 混合气体中的乙烯/乙炔分子通过的石墨烯膜的数量随着孔径的增大而增加, 两者通过石墨烯膜的数量接近相等, 没有显著差异。p4-p7孔(孔径为 4.44×10^{-10} – 5.96×10^{-10} m) 的石墨烯膜的分离选择性接近且都较低。

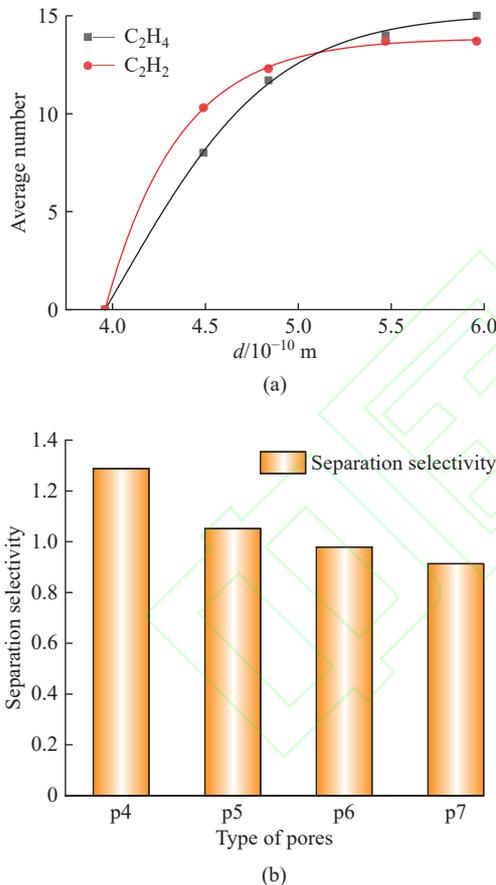


图 6 (a) 不同孔径的石墨烯膜通过乙烯/乙炔混合气体的平均分子数, (b) 不同孔径的石墨烯膜对乙炔/乙烷的选择性

Fig. 6 (a) Number of ethylene-acetylene mixed gas molecules passing through the graphene membranes with different pore sizes; (b) Separation selectivity of graphene membranes with different pore size for acetylene/ethylene

分离膜的分离性能是对分离选择性和效率的综合考量, 孔径增大时, 乙烷分子截留性能降低, 但乙烯乙炔通量会增加, 两者性能权衡后发现, 在孔径在

4.39×10^{-10} m 左右时, 石墨烯膜对乙烷分子的截留性能较好, 且乙烯分子的通量较高, 相对选择性高。因此, 选用 4.39×10^{-10} m 左右的单层多孔石墨烯膜可有效去除乙烯/乙烷混合气体中的乙烷分子, 实现两种气体的有效分离; 而改变孔径对于分离乙烯/乙炔混合气体效果不佳。

2.2 孔形状对膜分离性能影响

考虑到实际石墨烯刻蚀过程中, 石墨烯孔形状会有差异, 而石墨烯孔形状的差异会导致孔内短径 (s) 和长径 (l) 的改变, 对其分离 C₂ 烃气体的性能有影响, 因此研究孔形状对单层多孔石墨烯膜分离 C₂ 烃气体效率和选择性影响^[36]。以 p7 型孔为例进行研究, 保持去除碳环个数不变, 选用 2 种不同方式挖除石墨烯碳环, 得到两种形状不同的石墨烯孔, 分别命名 p7(2)、p7(3), 见图 2 (g), (h)。p7(2) 短径为 5.45×10^{-10} m, 长径为 10.20×10^{-10} m; p7(3) 短径为 5.01×10^{-10} m, 长径为 11.64×10^{-10} m, 接近扁平状。

三种孔形状对乙烷分子的通量如图 7 所示。乙烷分子通过 p7 型孔(孔径为 5.96×10^{-10} m, 近圆形) 时, 600 ps 便达到了平衡; 而当乙烷分子通过 p7(2) 型孔(短径为 5.45×10^{-10} m, 长径为 10.20×10^{-10} m) 时, 乙烷分子的通过速率显著降低, 且需要较长时间才能达到平衡; 乙烷分子难以通过 p7(3) 型孔(短径为 5.01×10^{-10} m, 长径为 11.64×10^{-10} m), 通过速率接近于 0。模拟结果表明, 随着孔的短径的缩小, 乙烷分子的通量逐渐减少。孔的形状决定了孔的短径和长径, 从而影响气体分子的通过。狭窄且细长的孔口, 孔的短径较小, 会限制较大的气体分子的传输。反之, 较宽且接近圆形的孔口, 孔的短径较大, 能通过更多气体分子。孔形状对乙烷分子的通量影响显著, 随着孔形状逐渐扁平, 气体通量越来越小。

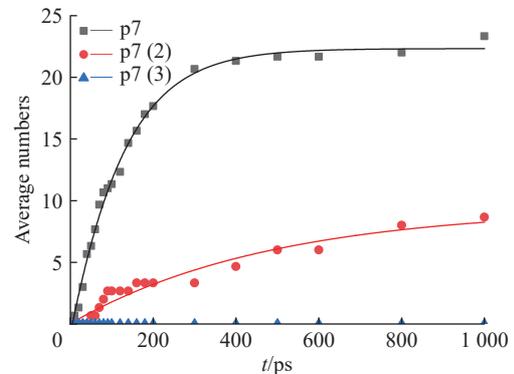


图 7 不同孔形状的多孔石墨烯膜的纯组分乙烷分子的通过数

Fig. 7 Time-dependent number of pure ethane molecules passing through graphene membranes with different pore shapes.

表 2 展示了不同孔形状的石墨烯膜对乙烯/乙烷混合气体分离性能的影响。对于 p7 型孔(孔径为 5.96×10^{-10} m, 近圆形)而言, 混合气体中乙烷和乙烯的通量相近, 分离选择性很低; 混合气体通过 p7(2) 型孔(短径为 5.45×10^{-10} m, 长径为 10.20×10^{-10} m)时, 乙烷的气体通量大幅度降低, 而乙烯的气体通量少量上升, p7(2) 孔表现出对乙烯分子的高选择性; 当混合气体通过 p7(3) 型孔(短径为 5.01×10^{-10} m, 长径为 11.64×10^{-10} m)时, 乙烷分子无法从 p7(3) 型孔中通过, 而乙烯分子通量很高。结果表明孔形状对气体分子的分离选择性影响显著, 随着孔形状逐渐扁平状, 乙烯/乙烷的分离选择性明显增大, p7(3) 型孔的石墨烯膜可以有效的截留乙烷分子, 且乙烯分子的通量也较大, 可以用于乙烷/乙烯的分离。

表 2 不同孔形状的石墨烯膜对乙烯/乙烷的分离性能

Table 2 Separation selectivity of graphene membranes with different pore shapes for ethylene/ethane.

| Pore | Average numbers | | S |
|-------|---------------------------------|---------------------------------|-------|
| | n-C ₂ H ₆ | n-C ₂ H ₄ | |
| p7 | 15.00 | 13.67 | 0.91 |
| p7(2) | 1.67 | 17.00 | 10.20 |
| p7(3) | 0 | 18.00 | - |

虽然 p7 型孔、p7(2) 型孔、p7(3) 型孔挖除的碳环数量一致, 但 p7 孔对乙烯/乙烷没有选择透过性, 而 p7(3) 型孔则几乎仅能使乙烯分子透过。这表明, 即使挖除相同数量碳环的孔, 也会因为孔形状改变而产生截然不同的选择透过性, 孔的形状越接近圆形, 气体通量越大, 孔的选择性则越弱。

2.3 基团修饰石墨烯孔对膜分离的影响

通过调节孔径的大小以及形状可以较好的截留乙烷, 然而, 乙烯和乙炔分子却无法选择性分离, 因此, 需要对石墨烯孔进行修饰。在实际石墨烯刻蚀过程中, 石墨烯孔周围的碳原子会被氧化, 在孔周围会枝接 C-O、C=O、COO 等含氧官能团^[31]。以羧基为例, 在建模过程中, 保持去除碳原子数不变, 在孔边缘的碳原子上引入羧基取代 H 原子, 探索石墨烯膜孔周围官能团修饰对乙烯和乙炔气体分离性能的影响。羧基未修饰的单层多孔石墨烯模型如图 2 中的 (e)、(f) 所示, 羧基修饰的单层多孔石墨烯模型如图 2 中的 (i)~(l) 所示。

通过 MD 模拟, 统计了 1000 ps 内, C₂ 烃气体分子通过不同数目羧基修饰的多孔石墨烯膜的数量,

如图 8 所示。总体而言, C₂ 烃气体均能通过没有基团修饰的 p6 孔, 且气体通量较高。当有一个羧基修饰 p6 孔后 (p6-1COOH), 乙烷分子则无法通过该孔, 乙烯、乙炔的气体通量减少; 当有两个羧基修饰 p6 孔后 (p6-2COOH), 乙烯分子也无法通过该孔, 且乙炔通量大幅减少。对于 p7 孔而言, C₂ 烃气体也均能通过没有基团修饰的 p7 孔, 一个羧基修饰的 p7 孔 (p7-1COOH) 也能通过 C₂ 烃气体。而对于两个羧基修饰 p7 孔 (p7-2COOH), 乙烷、乙烯分子仅有少量通过, 乙炔分子的通量小幅降低。上述结果表明, 羧基修饰的多孔石墨烯膜对乙烷分子的截流效果显著; 两个羧基修饰的多孔石墨烯膜可以显著减小乙烯分子的通量; 乙炔则可以通过羧基修饰的多孔石墨烯膜, 即意味着基团修饰孔边缘可以有效的分离乙烯/乙炔混合气体。

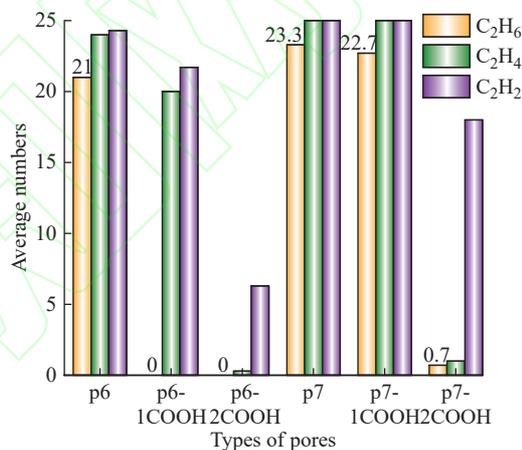


图 8 三种纯组分气体通过不同数目羧基修饰后的石墨烯膜的平均分子数

Fig. 8 Average number of gas molecules pass through the graphene membranes with different numbers of carboxyl groups

为了探索, 羧基对乙炔分子通过多孔石墨烯膜的影响, 统计了不同数目羧基修饰后的多孔石墨烯膜通过纯组分乙炔分子的分子数随时间变化的关系, 如图 9 所示。对于 p6 型孔, 随着修饰的羧基数目的增加, 曲线的斜率减小, 即乙炔分子通过膜的速率降低; 乙炔分子通过两个羧基修饰的 p6 孔的速率很低, 需要较长时间才能达到平衡。对于 p7 型孔, 没有羧基修饰的 p7 孔和一个羧基修饰的 p7 孔 (p7-1COOH) 乙炔分子通过孔的动力学过程, 很快达到了平衡, 即修饰一个羧基对于乙炔通过多孔石墨烯膜的速率没有很大影响; 而两个羧基修饰的 p7 孔 (p7-2COOH), 乙炔通过的速率明显降低, 需要更多时间才能达到平衡。产生这一现象的原因可能是原 p6-p7 孔的孔径(孔径为 5.47×10^{-10} m~ 5.96×10^{-10} m)足

够大, 即使修饰一个羧基后, 气体分子通过时没有与官能团发生显著相互作用。但是, 如果孔被两个羧基修饰时, 会导致孔过度堵塞并为气体分子制造障碍, 气体分子与孔口周围之间产生更强的相互作用。随着羧基数量的增加, 孔径会减小, 孔的迂曲度增加, 这会阻碍气体分子的通过。

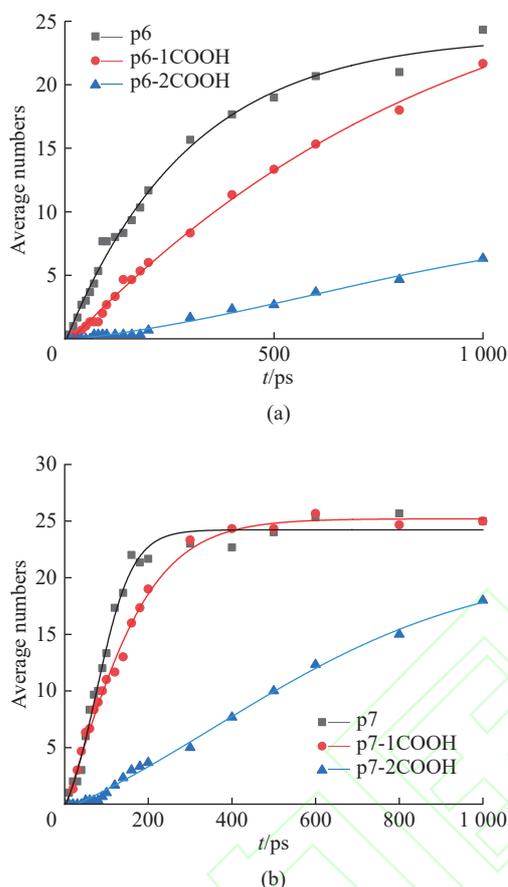


图9 不同数目羧基修饰后的多孔石墨烯膜通过纯组分乙炔分子的数量随时间变化的曲线: (a) p6; (b) p7
Fig. 9 Time-dependent number of pure acetylene molecules passing through the graphene membranes modified with different numbers of carboxyl groups: (a) p6; (b) p7

表3列出了不同数量羧基修饰的石墨烯膜中乙烯、乙炔分子通过的平均分子数, 并计算了石墨烯膜对乙炔/乙烯的分离选择性。结果表明随着羧基基团数目的增加, 乙炔/乙烯的选择性逐步提高。当p6型孔被一个羧基修饰时(p6-1COOH), 乙烯的通量大幅下降, 乙炔的通量则几乎没有变化。羧基修饰可以减小孔的大小, 改变孔的形状以及气体分子和孔口周围之间的相互作用。羧基的存在导致孔口周围出现空间位阻, 阻止气体分子通过, 位阻对气体分子传输的影响取决于气体分子本身的大小和形状。乙烯的动力学直径比乙炔分子更大, 受到的位阻效应越强, 导致乙烯分子的通量大幅降低; 而乙炔具有较小

的动力学直径, 受位阻效应的影响可能更小, 其通量几乎不变。而当p6型孔被两个羧基修饰时(p6-2COOH), 乙烯分子几乎无法通过, 乙炔的通量也大幅减少, 这可能是由于随着修饰的羧基的增多, 孔口堵塞, 减少了孔径, 孔口周围与乙炔的相互作用增加导致的。对于p7型孔, p7-1COOH孔和p7孔的乙炔和乙烯的通过量没有太大差别, 这可能是由于p7孔的孔径较大, 气体分子没有与羧基发生显著相互作用。p7-2COOH和p6-2COOH孔情况类似, 羧基的位阻效应使得气体分子通量显著下降。

表3 不同数量羧基修饰的石墨烯膜对乙炔/乙烯的分离选择性
Table 3 Separation selectivity of graphene membranes with different numbers of carboxyl groups for acetylene/ethylene

| Pore | Average numbers | | S |
|----------|---|---|-------|
| | <i>n</i> -C ₂ H ₆ | <i>n</i> -C ₂ H ₄ | |
| p6 | 14.00 | 13.67 | 0.98 |
| p6-1COOH | 7.33 | 11.67 | 1.59 |
| p6-2COOH | 0.33 | 4.00 | 12.00 |
| p7 | 15.00 | 13.67 | 0.91 |
| p7-1COOH | 14.33 | 15.33 | 1.07 |
| p7-2COOH | 0.33 | 4.67 | 14.00 |

综合考虑单层多孔石墨烯的分离效率和分离选择性, 两个羧基修饰的p6-2COOH孔和p7-2COOH孔都能有效的截留乙烯分子, 在1000 ps时间内, 乙炔分子通过p7-2COOH石墨烯膜孔的通量高于p6-2COOH孔, 即p7-2COOH拥有更好的分离效率。综合考虑孔的分离效率和分离选择性, p7-2COOH孔对乙烯气体分子的截留率和对乙炔气体分子的通量都相对较高, 因此选用p7-2COOH孔的多孔石墨烯膜对乙炔/乙烯混合气体的分离性能较好。

3 结论

本文运用分子动力学方法模拟了乙烷、乙烯、乙炔气体分子在不同类型单层多孔石墨烯膜中的分离过程, 探究了孔径、孔形状、修饰基团数量对单层多孔石墨烯膜C₂烃气体分离性能的影响。模拟结果表明, (1)单层多孔石墨烯膜气体通量随孔径的增大而增加。当石墨烯膜孔径小于气体分子动力学直径时, 气体分子被完全截留; 当孔径大于气体分子动力学直径时, 气体分子通过率随孔径增大而增大, 乙烯/乙烷和乙炔/乙烷的选择性变差。石墨烯膜孔径在 4.39×10^{-10} -

4.84×10^{-10} m时,孔对乙烷的截留性能较好,且乙烯的通过率较高。(2)孔形状不同对气体分离性能也有影响,石墨烯膜孔越接近圆形,气体通量越大,分离效率越高。短径为 5.01×10^{-10} m、长径 11.64×10^{-10} m的椭圆形孔可以良好的分离乙烯/乙烷混合气体中的乙烯。(3)羧基修饰石墨烯孔会降低三种气体分子的分离效率,但可以提高乙烯/乙炔的分离选择性。孔径为 5.96×10^{-10} m且带有两个羧基修饰的石墨烯膜对乙烯的截留性能较好,且乙炔的通过率较高。以上结果表明,单层多孔石墨烯膜可作为乙烷、乙烯、乙炔气体分离膜,具有较好分离性能,有可能成为未来高性能 C_2 烃气体分离膜的候选者,研究结果为实际 C_2 烃气体分离材料的设计与优化提供理论指导。

参考文献:

- [1] REN T, PATEL M, BLOK K. Olefins from conventional and heavy feedstocks: Energy use in steam cracking and alternative processes[J]. *Energy*, 2006, 31(4): 425-451.
- [2] HOSSEINPOUR S, FATEMI S, MORTAZAVI Y, *et al.* Performance of CaX zeolite for separation of C_2H_6 , C_2H_4 , and CH_4 by adsorption process; capacity, selectivity, and dynamic adsorption measurements[J]. *Separation Science and Technology*, 2010, 46(2): 349-355.
- [3] XU H, CAI JF, XIANG SC, *et al.* A cationic microporous metal-organic framework for highly selective separation of small hydrocarbons at room temperature[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, 1(34): 9916-9921.
- [4] LIANG WW, WU Y, XIAO HY, *et al.* Ethane-selective carbon composites CPDA@A-ACs with high uptake and its enhanced ethane/ethylene adsorption selectivity[J]. *AIChE Journal*, 2018, 64(9): 3390-3399.
- [5] AMGHIZAR I, VANDEWALLE L A, VAN GEEM K M, *et al.* New trends in olefin production[J]. *Engineering*, 2017, 3(2): 171-178.
- [6] 李晓峰, 李东风. 乙烯分离技术进展[J]. *石油化工*, 2007, 36(12): 1287-1294.
- [7] WEI R, CHI H Y, LI X, *et al.* Aqueously cathodic deposition of ZIF-8 membranes for superior propylene/propane separation[J]. *Advanced Functional Materials*, 2020, 30(7): 1907089.
- [8] MA C, WANG XJ, WANG X, *et al.* Novel glucose-based adsorbents (Glc-As) with preferential adsorption of ethane over ethylene and high capacity[J]. *Chemical Engineering Science*, 2017, 172: 612-621.
- [9] 魏林瑞, 夏永强, 王德鹏. 炼油厂干气轻烃分离与LNG冷能利用的集成[J]. *石油学报(石油加工)*, 2015, 31(6): 1317-1324.
- [10] KOROS W J, ZHANG C. Materials for next-generation molecularly selective synthetic membranes[J]. *Nature Materials*, 2017, 16(3): 289-297.
- [11] DOU HZ, XU M, JIANG B, *et al.* Bioinspired graphene oxide membranes with dual transport mechanisms for precise molecular separation[J]. *Advanced Functional Materials*, 2019, 29(50): 1905229.
- [12] JIMENEZ-SOLOMON M F, SONG Q, JELFS K E, *et al.* Polymer nanofilms with enhanced microporosity by interfacial polymerization[J]. *Nature Materials*, 2016, 15(7): 760-767.
- [13] HASHIMOTO A, SUENAGA K, GLOTER A, *et al.* Direct evidence for atomic defects in graphene layers[J]. *Nature*, 2004, 430(7002): 870-873.
- [14] NOVOSELOV K S, GEIM A K, MOROZOV S V, *et al.* Electric field effect in atomically thin carbon films[J]. *Science*, 2004, 306(5696): 666-669.
- [15] GEIM A K, NOVOSELOV K S. The rise of graphene[J]. *Nature Materials*, 2007, 6(3): 183-191.
- [16] 张津铭, 牟海川, 谢海芬. 基于化学气相沉积法铜基大面积单晶双层石墨烯薄膜的快速生长[J]. *华东理工大学学报(自然科学版)*, 2021, 47(1): 123-128.
- [17] WEI SX, ZHOU SN, WU ZH, *et al.* Mechanistic insights into porous graphene membranes for helium separation and hydrogen purification[J]. *Applied Surface Science*, 2018, 441: 631-638.
- [18] ANTOLINI E. Graphene as a new carbon support for low-temperature fuel cell catalysts[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2012, 123: 52-68.
- [19] YING YP, LIU DH, MA JM, *et al.* A GO-assisted method for the preparation of ultrathin covalent organic framework membranes for gas separation[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, 4(35): 13444-13449.
- [20] HUANG L, ZHANG M, LI C, *et al.* Graphene-based membranes for molecular separation[J]. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 2015, 6(14): 2806-2815.
- [21] LI Z, LIU YQ, ZHAO Y, *et al.* Selective separation of metal ions via monolayer nanoporous graphene with carboxyl groups[J]. *Analytical Chemistry*, 2016, 88(20): 10002-10010.
- [22] YAN YG, LI W, KRÁL P. Enantioselective molecular transport in multilayer graphene nanopores[J]. *Nano Letters*, 2017, 17(11): 6742-6746.
- [23] 曾行, 杨座国. 氧化石墨烯的制备及其负载纳滤膜性能[J]. *华东理工大学学报(自然科学版)*, 2018, 44(5): 644-649.
- [24] KOENIG S P, WANG L, PELLEGRINO J, *et al.* Selective molecular sieving through porous graphene[J]. *Nature Nanotechnology*, 2012, 7(11): 728-732.
- [25] JIANG D, COOPER V R, DAI S. Porous graphene as the

- ultimate membrane for gas separation[J]. *Nano Letters*, 2009, 9(12): 4019-4024.
- [26] DU HL, LI JY, ZHANG J, *et al.* Separation of hydrogen and nitrogen gases with porous graphene membrane[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2011, 115(47): 23261-23266.
- [27] 贾晓霞, 杨江峰, 王勇等. 纳米多孔石墨烯膜分离 N₂/CH₄ 的密度泛函计算与分子动力学模拟[J]. 石油学报(石油加工), 2018, 34(6): 1247-1254.
- [28] 孙成珍, 张锋, 柳海, 等. 多孔石墨烯气体分离膜分子渗透机理[J]. 化工学报, 2014, 65(8): 3026-3031.
- [29] WEN B Y, SUN C Z, BAI B F. Molecular dynamics simulation of the separation of CH₄/CO₂ by nanoporous graphene[J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2015, 31(2): 261-267.
- [30] 刘聪敏. 吸附法浓缩煤层气甲烷研究 [D]. 天津: 天津大学, 2010.
- [31] 王露. 二维多孔材料分子筛的理论研究 [D]. 济南: 山东大学, 2021.
- [32] TAO YH, XUE QZ, LIU ZL, *et al.* Tunable hydrogen separation in porous graphene membrane: First-principle and molecular dynamic simulation[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, 6(11): 8048-8058.
- [33] AGUADO S, BERGERET G, DANIEL C, *et al.* Absolute molecular sieve separation of ethylene/ethane mixtures with silver zeolite A[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, 134(36): 14635-14641.
- [34] PISARENKO E V, PONOMARYOV A B, ILINOVA A A, *et al.* modeling the process of purifying ethylene from acetylene hydrocarbons over palladium nanocatalysts[J]. *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*, 2020, 54(3): 446-455.
- [35] 刘毅, 高滋. 分子尺寸与沸石分子筛择形选择性[J]. 石油学报(石油加工), 1996, 12(3): 38-43.
- [36] LI D, HU W, ZHANG J Q, *et al.* Separation of hydrogen gas from coal gas by graphene nanopores[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2015, 119(45): 25559-25565.

Influence of Single-Layer Porous Graphene Membrane Structure on C₂ Hydrocarbons Separation Performance: A Molecular Dynamics Study

XI Jingyu¹, HUANG Kai², LIAN Cheng^{1,2}, LIU Honglai^{1,2}

(1. School of Chemical Engineering; 2. School of Chemistry and Molecular Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract: C₂ hydrocarbons are important intermediates in petrochemical industry. Cryogenic rectification is broadly used to separate mixed C₂ hydrocarbon gas to obtain pure C₂ products, while this process consumes a lot of energy. Employing membrane separation technology to separate mixed gases can effectively reduce costs and energy consumption. Single-layer porous graphene membranes have great potential for mixed C₂ hydrocarbons gas separation because of superior separation performance, however, related studies are scarce. Herein, molecular dynamics simulations were applied to study the effect on the efficiency and selectivity of C₂ hydrocarbons gas separation by single-layer porous graphene membranes with different pore sizes, pore shapes, and modified functional groups. The results show that the single-layer porous graphene membranes with pore sizes of 4.39×10^{-10} - 4.84×10^{-10} m exhibit great ethane retention and high ethylene passability. Circular pores show high gases passability and oval pores display high gases selectivity. Oval pores with short diameter of 5.10×10^{-10} m and a long diameter of 11.64×10^{-10} m are able to effectively pass ethylene molecules and retain ethane molecules. A pore size of 5.96×10^{-10} m with two carboxyl groups can retain ethylene and pass acetylene. The simulation results provide theoretical insights on design of the single-layer porous graphene membranes to separate C₂ hydrocarbons gases efficiently and selectively.

Key words: single-layer porous graphene membranes; C₂ hydrocarbons gases; molecular dynamics simulation; separation; adsorption