

Thermodynamics for the Separation of CO₂-N₂ Mixtures by Zeolite MFI

Lijian Lu, Xiangcheng Wu, Dong Fu*

School of Environmental Science and Engineering, North China Electric Power University, Baoding
Email: fudong@tsinghua.org.cn

Received: Apr. 5th, 2012; revised: May 15th, 2012; accepted: May 28th, 2012

Abstract: The adsorption isotherms of flue gas containing carbon dioxide (CO₂) and nitrogen (N₂) confined in zeolite MFI were investigated by using the Monte Carlo simulation technology. The temperature, pressure and composition dependence of the adsorption capacity of simulated flue gas was analyzed, and the selectivity of CO₂ was determined. The *p-x* diagrams for CO₂-N₂ binary mixture at different temperatures were calculated by using PC-SAFT, and the temperatures under which CO₂ can be liquefied from the flue gas were illustrated.

Keywords: CO₂-N₂ Mixture; Zeolite MFI; Adsorption Isotherms; Monte Carlo Simulation; PC-SAFT

MFI 型沸石分离 CO₂-N₂ 混合物的热力学研究

卢利健, 吴湘诚, 付东*

华北电力大学环境科学与工程学院, 保定
Email: fudong@tsinghua.org.cn

收稿日期: 2012 年 4 月 5 日; 修回日期: 2012 年 5 月 15 日; 录用日期: 2012 年 5 月 28 日

摘要: 用 Monte Carlo 模拟方法, 模拟了二氧化碳(CO₂)-氮气(N₂)混合烟气在 MFI 型沸石中的吸附等温线, 分析了温度、压力及烟气组成等条件对吸附量的影响, 以及 MFI 型沸石对模拟烟气中 CO₂ 的吸附选择性。用微扰链统计缔合流体理论(PC-SAFT)研究了不同温度下 CO₂-N₂ 二元体系的 *p-x* 相图, 阐明了从脱吸气体中液化分离 CO₂ 所需的温度范围。

关键词: CO₂-N₂ 混合物; MFI 型沸石; 吸附; Monte Carlo 模拟; PC-SAFT

1. 引言

工业生产及燃煤锅炉大量排放的 CO₂ 已导致了臭氧层的破坏、温室效应加剧及全球气候变暖等诸多的环境问题。据统计, 2010 年中国 CO₂ 排放总量已逾 70 亿吨, 燃煤排放比例约占 80%。为了应对 CO₂ 的减排压力, 发展技术上可行、经济上可承受的烟气中 CO₂ 减排方法, 已引起广泛关注。

目前, 捕集 CO₂ 的方法主要分为物理法和化学法两大类。物理法可分为物理吸收、物理吸附、膜分离

和低温冷凝等几种。物理吸收法具有吸收液用量小且吸收量大、腐蚀性小的优点, 但需在高压低温条件下操作, 且含硫化化合物的存在可使再生次数明显降低。膜分离法具有投资少、能耗低、环境友好、设备小、易操作等优点, 但在大规模分离过程中尚需解决低渗透率条件下维持高选择性及低 CO₂ 分压条件下维持高通量的问题, 且耐高温高压和抗污染能力有待提高。物理吸附法具有工艺简单、能耗较低且操作过程自动化程度高等优点, 但对烟气中低分压高通量的 CO₂ 的单级吸附容量较小, 一般要求使用多级变压吸附工艺。

吸附分离是基于气体与吸附剂表面活性点之间

*通讯作者。

的分子间引力实现的。CO₂ 吸附剂一般为一些特殊的固体材料, 如活性炭、沸石、碳纳米管、分子筛和氧化铝凝胶等。Yong 等^[1]对多孔固体材料吸附 CO₂ 的研究进展进行了综述。除实验研究外^[2-10], 计算机模拟因可定性重复实验结果, 并能获得高温高压等实验手段难以达到的异常条件下的物化性质, 已成为热力学和动力学领域的重要研究手段, 在微孔材料中的吸附分离 CO₂ 方面^[3,10-16]已得到较广泛的关注。

沸石具有很大的比表面积(500~1000) m²/g, 因此对气体的吸附能力较强。因其独特的结构和性质, 沸石在干燥和吸附分离等领域已得到较广泛的应用, 本文的主要目的是用 Monte Carlo 模拟方法, 对系列温度和压力条件下 CO₂-N₂ 混合气体在 MFI 型沸石中的吸附等温线和吸附选择性进行定性模拟, 阐明温度和压力等操作条件对 CO₂、N₂ 的吸附能力及 CO₂ 和 N₂ 的吸附选择性的影响, 应用 PC-SAFT 状态方程^[17,18]确定脱吸之后气体混合物中液化分离 CO₂ 的操作温度和压力范围, 从而为基于物理吸附原理的烟气中 CO₂ 分离工艺提供基础数据。

2. 模拟和计算

本文采用 Monte Carlo 方法, 对 CO₂-N₂ 模拟烟气在 MFI 型沸石中的吸附等温线及 MFI 型沸石对 CO₂ 的吸附选择性进行模拟。模拟过程中, CO₂ 分子的 C-O 键长为 0.116 nm, O-C-O 键角呈 180°。N₂ 分子的键长为 0.1098 nm。MFI 型沸石为全硅沸石^[19], 晶胞结构参数为: a = 2.009 nm, b = 1.974 nm, c = 1.342 nm, α = β = γ = 90°, 结构示意图如图 1 所示。MFI 型沸石

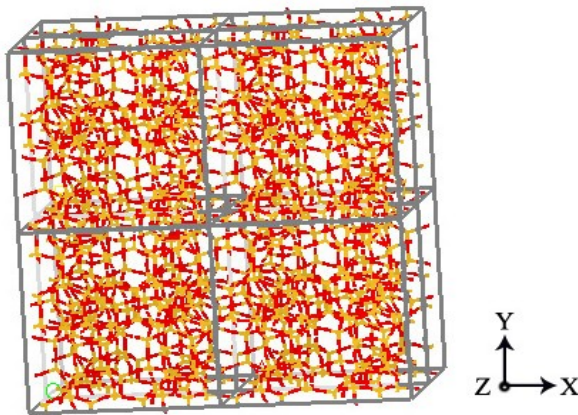


Figure 1. Schematic for zeolite MFI
图 1. MFI 型沸石的结构示意图

的吸附框架包含沿 x 轴方向上的曲折 S 孔道和沿 y 轴方向上彼此平行的直孔道 2 种, 曲折孔道尺寸约为 0.51 × 0.55 nm, 直径尺寸约 0.53 × 0.56 nm。

模拟基本单元为 2 × 2 × 2 个晶胞, 力场为沸石专用的 Universal 力场, 模拟的温度范围为 298.15~348.15 K, 压力范围为 10~1000 KPa。模拟过程中, 前 1.0 × 10⁶ 步使模拟系统达到平衡, 后 1.0 × 10⁷ 步统计平均值。

CO₂-N₂ 二元体系汽-液相平衡性质计算所用状态方程为 Gross 和 Sadowski 提出的微扰链统计缔合流体理论(PC-SAFT)^[17]。计算所需的 CO₂ 和 N₂ 的分子参数直接取自 Gross 和 Sadowski 的工作^[17], 交叉作用参数 k_{ij} 通过 270 K 时 CO₂-N₂ 二元体系汽液相平衡实验数据^[20]关联。

3. 结果和讨论

不同温度和压力条件下, MFI 型沸石对纯 CO₂ 的吸附等温线如表 1 所示。

温度 303.15 K, 压强 650 KPa、900 KPa 下, 本文的模拟数据与文献报道的模拟数据^[21]之间相对误差分别为-7%、-9%, 说明本文的模拟数据是合理的。

平衡吸附量和吸附选择性对 CO₂ 吸附分离指标(如净化率、设备的操作强度及能量消耗)有决定性的影响, 选用对 CO₂ 平衡吸附量大、吸附选择性高的吸附剂可以显著改善 CO₂ 吸附分离过程的经济性。

从表 1 可以看出, CO₂ 在 MFI 型沸石中的平衡吸附量在给定压力下随温度上升而减小; 在给定温度下随压力上升而上升, 吸附量与压力的关系符合 Freundlich 公式, 即 $\Gamma = kp^{1/n}$ (式中, p 为吸附质气相中的平衡分压, 温度一定时, k 和 n 均为常数)。给定温

Table 1. Adsorption capacity Γ_1 (gCO₂/gMFI) of pure CO₂ confined in zeolite MFI

表 1. MFI 型沸石对纯 CO₂ 的吸附量 Γ_1 (gCO₂/gMFI)

| p/KPa | Γ_1 (gCO ₂ /gMFI) | | | | |
|-------|-------------------------------------|----------|----------|----------|----------|
| | 303.15 K | 313.15 K | 323.15 K | 333.15 K | 343.15 K |
| 10 | 0.073 | 0.067 | 0.058 | 0.051 | 0.044 |
| 40 | 0.089 | 0.083 | 0.076 | 0.072 | 0.066 |
| 70 | 0.095 | 0.088 | 0.083 | 0.078 | 0.073 |
| 100 | 0.101 | 0.091 | 0.085 | 0.082 | 0.078 |
| 150 | 0.104 | 0.098 | 0.095 | 0.091 | 0.085 |
| 400 | 0.113 | 0.105 | 0.098 | 0.095 | 0.092 |
| 650 | 0.115 | 0.108 | 0.102 | 0.099 | 0.097 |
| 900 | 0.116 | 0.110 | 0.104 | 0.100 | 0.098 |

度下, CO₂ 吸附量与压力的关系及其与 Freundlich 公式计算结果的比较如图 2 所示。当压力大于 4 atm 时, MFI 型沸石对 CO₂ 的吸附量基本趋于饱和吸附。MFI 型沸石对 CO₂ 的吸附量高于活性炭, 与活性炭纤维相当。但与活性炭纤维相比, MFI 型沸石机械强度更高且成本更低, 更适合于在塔内吸附。

燃煤锅炉排放的烟气中 CO₂ 含量与煤种及燃烧工况等诸多因素有关。本文对 CO₂ 和 N₂ 摩尔分率为 15% 和 85% 的烟气在 MFI 型沸石中的吸附等温线进行模拟, 结果如表 2 所示。

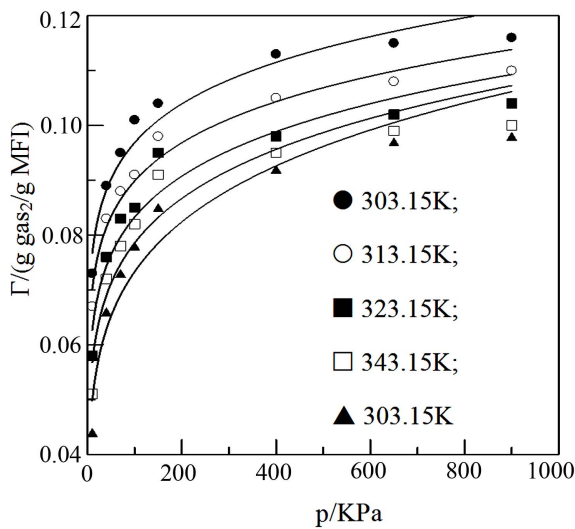


Figure 2. Pressure dependence of the adsorption capacity of CO₂ at given temperatures, and the comparison with the results from Freundlich equation. Symbols: Simulation data; —: Calculated from Freundlich equation

图 2. 给定温度下, CO₂ 吸附量与压力的关系及其与 Freundlich 公式计算结果的比较。符号: 模拟数据; —: Freundlich 公式计算结果

从表 2 可以看出, 模拟烟气中 CO₂ 和 N₂ 在 MFI 型沸石中的平衡吸附量与温度和系统压力的关系与纯气体相似; 但平衡吸附量比纯气体小。给定温度下, 吸附量与系统总压之间的关系亦符合 Freundlich 公式, 如图 3 所示。303.15 K 和 10 atm 条件下, 烟气中 CO₂ 和 N₂ 在 MFI 型沸石中的平衡吸附量 Γ₁ 和 Γ₂ 均达到最大值, 但 Γ₁ 和 Γ₂ 数值相差不大。

吸附选择性是指吸附剂因其组分、结构不同所显示出来的对某些物质优先吸附的能力。气体混合物在塔内进行吸附分离时, 选择性是重要的参数之一。吸附剂对目标组分的选择性越高, 则越有利于分离和后续的提纯。MFI 型沸石对模拟烟气中 CO₂ 的吸附选择性可定义为:

$$\alpha = (\Gamma_1/y_1)/(\Gamma_2/y_2) \quad (1)$$

式中 y₁ 和 y₂ 分别为吸附气中 CO₂ 和 N₂ 的摩尔分率。

根据模拟烟气中 CO₂ 和 N₂ 的组成及模拟得的吸附等温线数据, 由式(1)可确定不同温度和压力下 MFI 型沸石对模拟烟气中 CO₂ 的吸附选择性。303.15 K 和 343.15 K 时, 吸附选择性与压力的关系图 4 所示。从图中可以看出, 在相同压力下, 选择性随温度的上升而下降; 在给定温度下, 选择性随压力升高而下降, 说明高压条件不利于 CO₂ 在 MFI 型沸石中与 N₂ 的吸附竞争。但考虑到低压时 CO₂ 平衡吸附量很小, 以 MFI 型沸石对 CO₂-N₂ 混合气中的 CO₂ 进行分离时, 仍需在加压条件下进行。

经一次分离, 吸附于分离塔内的吸附质(CO₂ + N₂) 经抽真空再次成为混合气后, 其中 CO₂ 与 N₂ 的摩尔

Table 2. Adsorption capacity of CO₂(15%)-N₂(85%) mixture confined in zeolite MFI
表 2. MFI 型沸石对 CO₂(15%)-N₂(85%)混合气体的吸附量

| p/KPa | Γ ₁ (gCO ₂ /gMFI) | | | | | Γ ₂ (gN ₂ /gMFI) | | | | |
|-------|---|----------|----------|----------|----------|--|----------|----------|----------|----------|
| | 303.15 K | 313.15 K | 323.15 K | 333.15 K | 343.15 K | 303.15 K | 313.15 K | 323.15 K | 333.15 K | 343.15 K |
| 100 | 0.017 | 0.013 | 0.010 | 0.009 | 0.007 | 0.010 | 0.009 | 0.007 | 0.006 | 0.005 |
| 190 | 0.024 | 0.020 | 0.016 | 0.014 | 0.011 | 0.015 | 0.013 | 0.012 | 0.010 | 0.009 |
| 280 | 0.028 | 0.024 | 0.020 | 0.018 | 0.014 | 0.018 | 0.016 | 0.015 | 0.013 | 0.012 |
| 370 | 0.031 | 0.026 | 0.023 | 0.021 | 0.017 | 0.020 | 0.019 | 0.017 | 0.015 | 0.014 |
| 460 | 0.033 | 0.029 | 0.025 | 0.023 | 0.019 | 0.022 | 0.020 | 0.019 | 0.017 | 0.016 |
| 550 | 0.035 | 0.031 | 0.027 | 0.025 | 0.021 | 0.023 | 0.022 | 0.021 | 0.018 | 0.017 |
| 640 | 0.036 | 0.033 | 0.028 | 0.026 | 0.022 | 0.024 | 0.022 | 0.022 | 0.019 | 0.018 |
| 730 | 0.037 | 0.034 | 0.030 | 0.027 | 0.023 | 0.025 | 0.024 | 0.023 | 0.020 | 0.020 |
| 820 | 0.038 | 0.035 | 0.030 | 0.028 | 0.025 | 0.026 | 0.024 | 0.024 | 0.021 | 0.020 |
| 910 | 0.038 | 0.035 | 0.031 | 0.028 | 0.026 | 0.027 | 0.025 | 0.024 | 0.022 | 0.021 |
| 1000 | 0.040 | 0.035 | 0.033 | 0.028 | 0.025 | 0.027 | 0.026 | 0.025 | 0.024 | 0.023 |

分率约为 42.5% 和 57.5%。N₂ 的临界温度很低，在室温附近属于典型的不可压缩流体，当混合气中 CO₂ 所占体摩尔率太低时，通过液化提纯混合气中的 CO₂ 难度很大，故需要进行再次吸附分离，以提高 CO₂ 浓度。303.15 K 时，CO₂ 与 N₂ 的摩尔分率分别为 42.5% 和 57.5% 的混合气在 MFI 型沸石中的吸附等温线如表 3

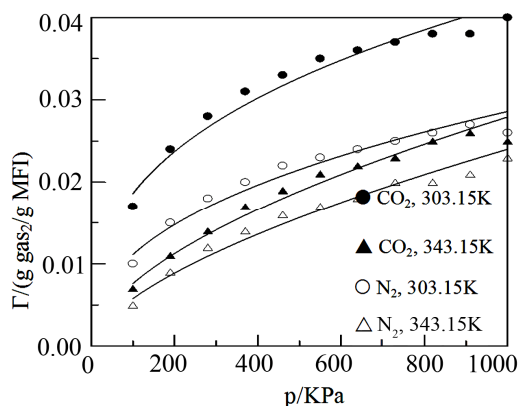


Figure 3. Pressure dependence of the adsorption capacities of CO₂ and N₂ at given temperatures, and the comparison with the results from Freundlich equation. Symbols: Simulation data; —: Calculated from Freundlich equation

图 3. 给定温度下，混合气中 CO₂ 和 N₂ 的吸附量与压力的关系及其与 Freundlich 公式计算结果的比较。符号：模拟数据；—：Freundlich 公式计算结果

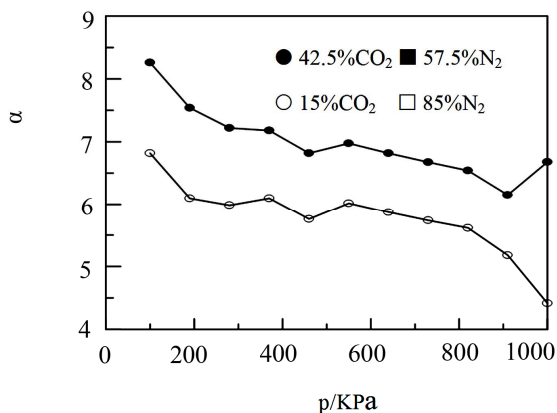


Figure 4. Pressure dependence of the selectivity. Symbols: Calculated from Equation (1); ● 303.15 K; ○ 343.15 K; Lines: For guiding the eyes

图 4. 吸附选择性与压力的关系。符号：公式(1)计算结果；● 303.15 K；○ 343.15 K；—：趋势线

Table 3. Adsorption capacity of CO₂(42.5%)-N₂(57.5%) mixture confined in zeolite MFI at 303.15 K
表 3. 303.15 K, MFI 型沸石对 CO₂(42.5%)-N₂(57.5%)混合气的吸附量

| Γ | p/KPa | | | | | | | | | | |
|-----------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| | 100 | 190 | 280 | 370 | 460 | 550 | 640 | 730 | 820 | 910 | 1000 |
| CO ₂ | 0.0371 | 0.0475 | 0.053 | 0.0569 | 0.0589 | 0.0622 | 0.0644 | 0.0667 | 0.0669 | 0.0678 | 0.0698 |
| N ₂ | 0.0052 | 0.007 | 0.0082 | 0.0092 | 0.0101 | 0.0103 | 0.0105 | 0.0106 | 0.0114 | 0.0115 | 0.0115 |

所示。从表中可以看出，二次吸附并再生后，混合气中 CO₂ 与 N₂ 的摩尔分率分别为 79.5% 和 20.5%。303.15 K 时，CO₂ 与 N₂ 的摩尔分率分别为 15%/85% 以及 42.5%/57.5% 的 2 种混合气体在 MFI 中的吸附等温线的比较如图 5 所示。从图中可以看出，经 2 次吸附 - 脱吸操作之后，CO₂ 的浓度得到了显著提高。

不同组成的 CO₂-N₂ 混合气经加压冷凝分离 CO₂ 时，操作条件的确定需借助热力学模型及 CO₂-N₂ 体系的汽液相平衡图。本文结合 PC-SAFT^[17,18] 状态方程对 CO₂-N₂ 混合气的相图进行了研究。

根据微扰理论，亥姆霍兹自由能由以下两部分构成：

$$\frac{A}{NkT} = \frac{A^{hc}}{NkT} + \frac{A^{pert}}{NkT} \quad (2)$$

式中 A^{hc} 和 A^{pert} 分别为硬球链节和微扰作用对自由能的贡献。 T 为绝对温度。

PC-SAFT 采用硬球链节流体作为参考流体，因此，对于非极性混合流体的 A^{hc} 可表示为：

$$\frac{A^{hc}}{NkT} - \frac{A^{id}}{NkT} = \frac{A^{hs}}{NkT} - \sum_i x_i (m_i - 1) \ln g_{ii}^{hs}(\sigma_{ii}) \quad (3)$$

式中 A^{id} 和 A^{hs} 分别为理想气体和硬球作用对自由能的贡献。 x_i 和 m_i 分别为组分 i 的摩尔分率和链节数。 σ 是分子密度， g_{ii}^{hs} 为组分 i 的径向分布函数。将微扰作用对自由能的贡献 A^{pert} 表示为：

$$\frac{A^{pert}}{NkT} = \frac{A_1}{NkT} + \frac{A_2}{NkT} \quad (4)$$

A^{id} 、 A^{hs} 、 g_{ii}^{hs} 、 A_1 、 A_2 表达式及相关的常数见文献^[17]。

在应用 PC-SAFT 方程计算 CO₂-N₂ 二元体系的相平衡时，CO₂($m = 2.073$, $\sigma/10^{-10} \text{ m} = 2.785$, $\varepsilon \cdot \text{k}^{-1}/\text{K} = 169.21$) 和 N₂($m = 1.205$, $\sigma/10^{-10} \text{ m} = 3.313$, $\varepsilon \cdot \text{k}^{-1}/\text{K} = 90.96$) 的分子参数直接取自文献数据^[17]。以 270 K 时的实验数据^[20]拟合所得的交叉作用参数 $k_{ij} = -0.01$ 。以

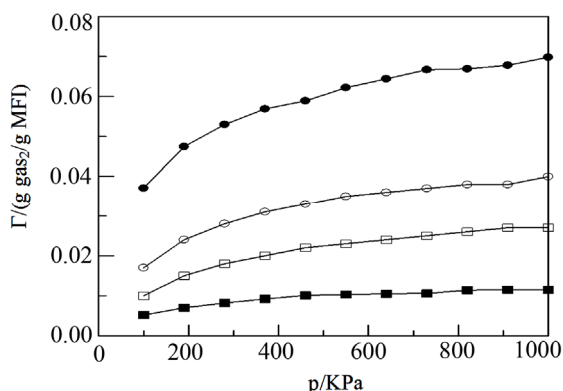


Figure 5. Adsorption capacity of CO₂-N₂ mixture confined in zeolite MFI at 303.15 K. Symbols: Simulation data; Lines: For guiding the eyes
图 5. 303.15 K 时, MFI 型沸石对 CO₂-N₂ 混合气的吸附量。符号: 模拟结果; —: 趋势线

CO₂ 和 N₂ 分子参数及拟合的交叉作用参数作为输入, 可预测系列温度和压力条件下 CO₂-N₂ 二元体系的相平衡性质。CO₂-N₂ 二元体系在不同温度时的 p - x 相图及与计算值与实验值的比较如图 6 所示。从图中可以看出, 随着温度的升高, CO₂-N₂ 二元混合物的临界压力降低。当 CO₂ 与 N₂ 的摩尔分率分别为 42.5% 和 57.5%, 在 230 K 以上温度范围内, p - x 相图中无法找到 $x_{\text{CO}_2} = 0.425$ 的气液共存点, 因此当温度大于 230 K 时, 混合气体中的 CO₂ 无法压缩液化。当 CO₂ 与 N₂ 的摩尔分率分别为 79.5% 和 20.5% 时, 在 280 K 时仍有气液共存, 故可实现压缩液化, 且此时对应的温度不太低、压力也不太高, 因此液化过程的能耗不会太高。以上研究表明, CO₂ 与 N₂ 的摩尔分率分别为 15% 和 85% 的模拟烟气采用 MFI 型沸石吸附分离 CO₂ 时, 需要经 2 次吸附 - 脱吸, 然后压缩液化, 以分离封装 CO₂。

4. 结论

本文用 Monte Carlo 模拟方法模拟了系列温度下 CO₂-N₂ 混合气体在 MFI 型沸石中的吸附等温线, 并用 PC-SAFT 方程研究了不同温度下 CO₂-N₂ 二元体系的 p - x 相图。研究表明: 1) CO₂ 在 MFI 型沸石中的吸附量随温度上升而下降, 随压力上升而上升; 但 MFI 型沸石对模拟烟气中 CO₂ 的吸附选择性随温度和压力的上升均呈下降趋势; 2) CO₂ 和 N₂ 摩尔分率分别为 15% 和 85% 的烟气在 MFI 型沸石中吸附后, 脱吸混气中 CO₂ 的摩尔分率偏低, 需经再次吸附 - 脱吸,

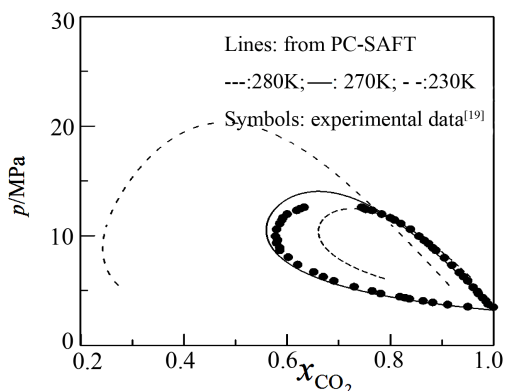


Figure 6. p - x diagrams for CO₂-N₂ binary mixtures at different temperatures
图 6. CO₂-N₂ 二元体系在不同温度时的 p - x 相图

以提高 CO₂ 浓度, 从而实现压缩液化。

5. 致谢

本文作者感谢国家自然科学基金(No. 21076070)和中央高校基本科研业务费专项资金(No. 11ZG10)的资助。

参考文献 (References)

- [1] Z. Yong, V. Mata. Adsorption of carbon dioxide at high temperature: A review. Separation and Purification Technology, 2002, 26: 195-205.
- [2] R. Humayun, D. Tomasko. High-resolution adsorption isotherms of supercritical carbon dioxide on activated carbon. AIChE Journal, 2000, 46(10): 2065-2075.
- [3] V. A. Bakaev, W. A. Steele. Adsorption of CO₂ and Ar on glass surfaces. Computer simulation and experimental study. Journal of Chemical Physics, 1999, 111(21): 9813-9822.
- [4] W. B. Gao, D. L. Tomasko. High-pressure adsorption of CO₂ on NaY zeolite and model prediction of adsorption isotherms. Langmuir, 2004, 20(19): 8083-8089.
- [5] O. D. Giovanni, W. Dörfner. Adsorption of supercritical carbon dioxide on silica. Langmuir, 2001, 17(14): 4316-4321.
- [6] H. Grajek. Regeneration of adsorbents by the use of liquid, subcritical and supercritical carbon dioxide. Adsorption Science & Technology, 2000, 18: 347-371.
- [7] T. Hocker, A. Rajendran. Measuring and modeling supercritical adsorption in porous solids. Carbon dioxide on 13X zeolite and on silica gel. Langmuir, 2003, 19(4): 1254-1267.
- [8] S. W. Rutherford, D. D. Do. Adsorption dynamics of carbon dioxide on a carbon molecular sieve 5A. Carbon, 2000, 38: 1339-1350.
- [9] J. Zhou, W. C. Wang. Adsorption and diffusion of supercritical carbon dioxide in slit pores. Langmuir, 2000, 16(21): 8063-8070.
- [10] E. Pantatosaki, D. Psomadopoulos. Micropore size distributions from CO₂ using grand canonical Monte Carlo at ambient temperatures: Cylindrical versus slit pore geometries. Colloids and Surfaces A, Physicochemical & Engineering Aspects, 2004, 241 (1-3): 127-135.
- [11] S. Samios, A. K. Stubos. The structure of adsorbed CO₂ in slit-like micropores at low and high temperature and the resulting micropore size distribution based on GCMC simulations. Jour-

- nal of Colloid and Interface Science, 2000, 224(2): 272-290.
- [12] X. Peng, X. Cheng and D. P. Cao. Computer simulation for adsorption and separation of CO₂/CH₄/H₂/N₂ pure and mixtures by UMCM-1 and UMCM-2 metal organic frameworks. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, 21(30): 11259-11270.
- [13] X. Peng, D. P. Cao and W. C. Wang. Computational study on purification of CO₂ from natural gas by C₆₀ intercalated graphite. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2010, 49(18): 8787-8796.
- [14] Q. Xu, D. H. Liu and Q. Y. Yang. Li-modified metal-organic frameworks for CO₂/CH₄ separation: A route to achieving high adsorption selectivity. *Journal of Materials Chemistry*, 2010, 20(4): 706-714.
- [15] Q. Y. Yang, Q. Xu and C. L. Zhong. Molecular simulation of separation of CO₂ from flue gases in CU-BTC metal-organic framework. *AIChE Journal*, 2007, 53(11): 2832-2840.
- [16] Z. Yang, X. N. Yang and Z. J. Xu. Molecular simulations of structures and solvation free energies of passivated gold nanoparticles in supercritical CO₂. *Journal of Chemical Physics*, 2010, 133(9): Article ID: 094702.
- [17] J. Gross, G. Sadowski. Perturbed-chain SAFT: An equation of state based on a perturbation theory for chain molecules. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2001, 40(4): 1244-1260.
- [18] D. Fu, L. L. Liang and X.-S. Li. Investigation of vapor-liquid equilibria for supercritical carbon dioxide and hydrocarbon mixtures by perturbed-chain statistical associating fluid theory. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2006, 45(12): 4364-4370.
- [19] G. T. Kokotailo, S. L. Lawton, D. H. Olson and W. M. Meier. Structure of synthetic zeolite ZSM-5. *Nature*, 1978, 272: 437-438.
- [20] H. Li, J. Yan. Evaluating cubic equations of state for calculation of vapor-liquid equilibrium of CO₂ and CO₂-mixtures for CO₂ capture and storage processes. *Applied Energy*, 2009, 86(6): 826-836.
- [21] M. Rzepka, P. Lamp and M. A. De La Casa-Lillo. Physisorption of hydrogen on microporous carbon and carbon nanotubes. *The Journal of Physical Chemistry B*, 1998, 102(52): 10894-10898.