

分子模拟研究气体在室温离子液体中的溶解度*

吴晓萍 刘志平 汪文川

(北京化工大学化学工程学院分子与材料模拟研究室, 教育部纳米材料重点实验室, 北京 100029)

摘要 在作者先前建立的分子力场基础上, 采用 Widom 粒子插入法预测了 CO_2 、 N_2 、 O_2 、Ar 及 CH_4 等 5 种气体在多种咪唑类离子液体中的溶解度, 包括 2 种侧链长度的阳离子和 3 种阴离子. 首先考察了 256 个离子对组成的体系中溶质分子插入次数对计算结果的影响, 在此基础上计算了不同温度下气体在 1-丁基-3-甲基咪唑的四氟化硼盐([bmim][BF₄])和六氟化磷盐([bmim][PF₆])中的溶解度. 计算结果正确反映了 CO_2 气体溶解度的变化趋势, 在 [bmim][BF₄] 中溶解度的模拟结果与实验值符合很好, 且明显优于 Pádua 等的模拟结果; 在 [bmim][PF₆] 中的溶解度较实验值偏高, 精度与文献模拟结果相当; 并预测了较高温度下 CO_2 气体在 [bmim][BF₄] 和 [bmim][PF₆] 中的溶解度. 计算结果也正确地反映了 5 种气体在 [bmim][PF₆] 中溶解度实验值的相对大小. 另外考察了常温下几种气体在不同室温离子液体中的溶解度, 模拟结果表明气体在含有较长碳链和双-三氟甲基磺酰胺阴离子(Tf₂N⁻)的离子液体中溶解度较大.

关键词: 室温离子液体, 分子动力学模拟, 粒子插入法, 气体溶解度

中图分类号: O643.1

在化工生产过程中广泛使用的挥发性有机溶剂是造成大气污染的主要原因, 因此如何寻找新的“绿色溶剂”, 以减少挥发性有机溶剂的使用量, 一直是绿色化学的重要课题. 室温离子液体即是近年来非常被看好的一类“绿色溶剂”^[1-3]. 它们是在环境温度下呈液态的一类有机盐, 由于其蒸汽压几乎检测不到, 被认为是一种理想的挥发性有机溶剂的替代物.

化工分离过程是离子液体十分有前景的一个应用领域, 如天然气的脱硫脱碳^[4]、超临界 CO_2 和离子液体构成的反应分离耦合体系^[5-6]等等. 此外, 许多化学反应, 如氢化、羰基化及氧化等过程也都涉及到气液或气固的传质问题^[7-9]. 在这些过程中, 气体在离子液体中的溶解度就成为一个至关重要的影响因素. 近年来, 一些研究者对 CO_2 等气体在室温离子液体中的溶解度进行了实验测定^[10-13], 另有一些研究者^[14-15]对其作了模拟研究.

本文在作者先前建立的咪唑类离子液体的力场^[16]基础上, 用分子模拟方法预测了 Ar、 N_2 、 O_2 、 CH_4 及 CO_2 等 5 种气体在 1-丁基-3-甲基咪唑的四氟化硼盐(1-*n*-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate, [bmim][BF₄])及六氟化磷盐(1-*n*-butyl-3-methylimi-

dazolium hexafluorophosphate, [bmim][PF₆])等几种室温离子液体中的溶解度及其随温度的变化. 其一可以进一步检验该力场的可靠性, 其二对于用离子液体作为吸收剂分离气体混合物的实际应用过程也有一定的参考作用.

1 模拟方法介绍

1.1 分子力场及模拟细节

[bmim][BF₄]及[bmim][PF₆]的全原子力场参数取自作者的前期工作^[16]. 而 1-正辛基-3-甲基咪唑的四氟化硼盐([omim][BF₄])及六氟化磷盐([omim][PF₆])则采用联合原子力场, 参数取自作者最近的工作. 这两种力场在研究室温离子液体[bmim][BF₄](1)+乙腈(2)混合物体系中均得到了验证. 对于双-三氟甲基磺酰胺阴离子(bis[trifluoromethylsulfonyl] amide, Tf₂N⁻), 其力场参数取自文献^[17]. 分子间相互作用势能可参见文献^[16].

对于溶质气体分子, 氩气由 Lennard-Jones 作用表示^[18], 氮气和氧气由两点模型表示^[19,20], 甲烷的力场取自 OPLS-AA^[21], 而二氧化碳的力场取自文献^[22]. 为清晰起见, 这些气体分子的力场参数汇总在表 1 中.

表 1 气体分子的力场参数

Gas	Charge (<i>e</i>)	σ_{ii} / nm	ε_{ii} / kJ·mol ⁻¹	Bond length (nm)
Ar ^[18]	Ar	0	0.3410	0.9939
CH ₄ ^[21]	C	-0.660	0.3207	0.251
	H	0.165	0.2744	0.042
	C—H			0.1090
N ₂ ^[19]	N	0	0.3310	0.2993
	N—N			0.1090
O ₂ ^[20]	O	0	0.3030	0.4016
	O—O			0.1210
CO ₂ ^[22]	C	0.6512	0.2757	0.2339
	O	-0.3256	0.3033	0.6693
	C—O			0.1162

分子动力学(MD)模拟采用 MDynaMix 程序^[23]. 模拟过程采用 Nosé-Hoover NpT 系综, 耦合常数分别为 700 和 30 fs, 压力为 0.1 MPa, 温度为 298、323 及 345 K. 应用标准的周期性边界条件, 运动方程由 Tuckerman-Berne 双时间步算法求解, 长时间步和短时间步分别为 2 fs 及 0.2 fs. 远程静电作用采用 Ewald 加和处理. 所有模拟过程都先在 700 K 的高温下运行 50 ps 以加速达到平衡的时间, 然后逐渐下降到所需温度, 在该温度下平衡 200 ps, 再抽样 200 ps, 存储 1000 个构象用于后续分析.

文献[16]采用的体系仅包括 128 个离子对, 这对于其研究的性质, 如密度、内能和径向分布函数而言已足够, 而对本文研究的气体溶解度, 模拟体系都包括了 256 个离子对.

1.2 粒子插入法

粒子插入法是用于测定纯流体或混合物样本化学势的一种经典方法(通常称之为 Widom 方法)^[24]. 对于不太复杂的小分子, 如本文研究涉及到的气体分子, Widom 方法非常行之有效.

考虑一含 N 个粒子的体系, 体积为 V . 将第 $N+1$ 个粒子插入时, 该粒子的超额自由能 μ^{ex} 可表示为

$$\mu^{\text{ex}} = -k_B T \ln \langle \exp(-\beta \Delta u) \rangle_N \quad (1)$$

式中 k_B 为 Boltzmann 因子, T 为温度, Δu 表示第 $N+1$ 个粒子和其余 N 个粒子的相互作用能, $\langle \exp(-\beta \Delta u) \rangle_N$ 表示对 N 个粒子体系的构型相空间的正则系综平均.

Widom 法可以扩展到其他系综, 尤其是对 NpT 系综来说, 相对较为直接. 在 NpT 系综模拟时, 溶质的超额化学势 μ_2^{ex} 可表示为^[25]

$$\mu_2^{\text{ex}} = -k_B T \ln \frac{\langle V \exp(-\beta \Delta u) \rangle_{NpT}}{\langle V \rangle_{NpT}} \quad (2)$$

其中 $\langle V \exp(-\beta \Delta u) \rangle_{NpT}$ 及 $\langle V \rangle_{NpT}$ 表示对该物理量的等温等压系综平均. 当体系足够大时, 即得到无限稀释超额化学势 $\mu_2^{\text{ex}, \infty}$, 而根据溶液热力学, 气体的亨利常数 K_H 可由下式计算:

$$K_H(p, T) = \rho_1 k_B T \exp\left(\frac{\mu_2^{\text{ex}, \infty}}{kT}\right) \quad (3)$$

其中 ρ_1 代表溶剂的数密度. 根据亨利定律, 即可得到在 0.1 MPa 时的气体溶解度 x_2 .

2 结果与讨论

2.1 插入次数的确定

根据上述 Widom 方法的原理, 插入粒子要尽可能穷尽体系构象空间的所有“空位”, 即能量较低的位置, 才能得到可靠的结果, 因此足够的插入次数非常必要. 文献[14]对 250 个粒子的体系每个构象采用了 90000 次插入尝试, 本文对此进行了检验.

表 2 示出了溶质分子插入次数对计算结果的影响. 由表中数据可知: 对 O₂ 而言, 每个构象插入 90000 和插入 200000 次对两种体系的计算结果影响不大; 但对 CO₂ 气体的计算结果则存在明显的偏差, 323 K 时亨利常数的计算偏差达到 20%. 由此看来, 对于本文所研究的体系, 对每个构象进行 90000 次溶质分子插入尝试是不够的. 为进一步确定合理的插入次数, 我们以 323 K 下 CO₂ 气体在 [bmim][BF₄] 中的计算为例, 进行了 5 次平行计算, 计算过程对于每个溶剂构象进行 200000 次溶质分子插入尝试, 亨利常数的平均值为 9.2 MPa, 标准偏差为 0.3 MPa,

表 2 溶质分子的插入次数对计算结果的影响

Table 2 Effect of different insertions of the solutes on the simulation results

System	<i>T</i> / K	90000 times		200000 times	
		μ / kJ·mol ⁻¹	K_H / MPa	μ / kJ·mol ⁻¹	K_H / MPa
O ₂ ···[bmim][BF ₄]	298	7.02	222	7.00	220
O ₂ ···[bmim][BF ₄]	323	7.85	260	7.76	251
CO ₂ ···[bmim][BF ₄]	298	-1.53	7.0	-1.67	6.6
CO ₂ ···[bmim][BF ₄]	323	-0.56	11.3	-1.11	9.2

K_H : Henry's constant

表 3 气体在室温离子液体[bmim][BF₄]和[bmim][PF₆]中亨利常数计算结果

Table 3 Henry's constants of gases in [bmim][BF₄] and [bmim][PF₆] at different temperatures

T / K	K _H / MPa				
	Ar	N ₂	O ₂	CH ₄	CO ₂
in [bmim][BF ₄]					
298	156	572	220	179	6.6
323	185	598	251	201	9.2
345	231	715	322	280	18
in [bmim][PF ₆]					
298	85	272	119	76	1.4
323	92	265	129	84	2.3
345	121	334	162	129	7.7

最大偏差已经小于 5%. 在综合考虑了计算精度和速度的平衡之后, 本文以后的计算中对每个溶剂构象都进行了 200000 次溶质分子的插入尝试.

2.2 [bmim][BF₄]和[bmim][PF₆]中气体溶解度

首先, 用 Widom 方法预测了几种气体在 [bmim][BF₄]和[bmim][PF₆]中不同温度下的亨利常数, 结果如表 3 所示. 从表中可以看出, 气体溶质的亨利常数基本上随着温度的增加而增大, 也就是说气体在 [bmim][BF₄]和[bmim][PF₆]中的溶解度基本上随温度升高而减小. 从实验结果可知, 该变化趋势与 CO₂ 气体在室温离子液体中溶解度的变化趋势是一致的^[10-11]. 表明仅通过分子间的物理作用可正确地反映 CO₂ 气体与 [bmim][BF₄]或[bmim][PF₆]之间的相互作用.

2.2.1 CO₂ 气体溶解度与实验值的比较

图 1 和图 2 表示不同温度下 CO₂ 气体在 [bmim][BF₄]和[bmim][PF₆]中的溶解度计算值与实

验值^[10-11]及文献模拟值^[14-15]的比较. 图中实线表示实验值, 虚线表示计算值, 点划线及点线表示文献模拟值. 从图中可以看出, CO₂ 气体在 [bmim][BF₄]中溶解度的计算值与实验值吻合非常好, 本文的计算结果明显优于 Pádua 等^[14]的结果. 对于 [bmim][PF₆]体系, 本文结果和 Maginn 等^[15]的相近, 在低温时(小于 350 K)较实验值偏高, 而 Pádua 等^[14]的结果则较实验值偏低. 另外, 本文对较高温度下 CO₂ 气体在该两种离子液体中的溶解度进行了预测, 因一种绿色溶剂在常温下具有较高的吸收 CO₂ 性能, 还需要有在高温下解析 CO₂ 的性能. 计算结果亦示于图 1 和图 2. 由图可见, 随着温度的升高, CO₂ 气体的溶解度显著下降, 如对 [bmim][PF₆]体系, 温度从 298 K 升高到 373 K 时, 溶解度从 7.24×10⁻² 减小到 3.54×10⁻³, 温度变化到 473 K 时溶解度为 1.75×10⁻³, 仅约为 298 K 时的 1/40, 可见离子液体可以用于 CO₂ 气体的吸收.

本文模拟结果显示 CO₂ 气体在 [bmim][PF₆]中的溶解度高于 [bmim][BF₄], 但 Cadena 等^[20]的实验结果表明, CO₂ 气体在 [bmim][BF₄]和[bmim][PF₆]中的溶解度实际相差无几. 由于两种离子液体具有同一阳离子, 模拟计算得到的溶解度存在偏差则来自 BF₄⁻、PF₆⁻二者力场的差异.

力场开发中电荷的分配存在一定任意性, 在进行力场开发时, 由于缺乏能量方面的实验数据进行验证而难以判断各种力场电荷取值的合理性^[16]. 本文对 CO₂ 气体溶解度的计算结果表明, 先前力场中 PF₆各原子所分配的电荷值可能不尽合理, 在今后的力场开发中, 可以考虑增加气体的溶解度数据作为调节参数的依据.

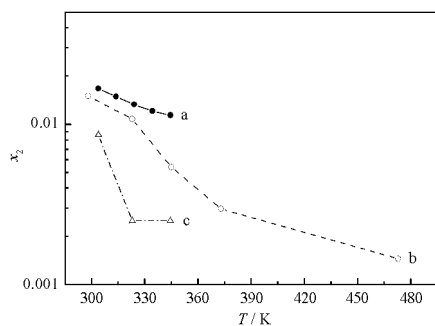


图 1 不同温度下 CO₂ 气体在 [bmim][BF₄]中的溶解度
Fig.1 The solubilities of CO₂ in [bmim][BF₄] at different temperatures

- a) experimental values from Ref.[11], b) this work,
c) simulated results from Ref.[14]

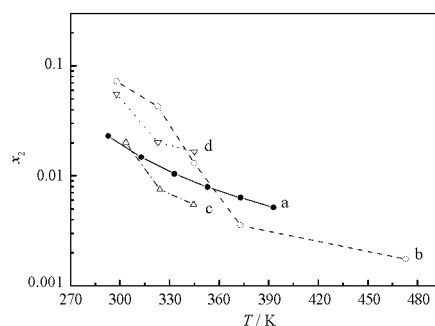


图 2 不同温度下 CO₂ 气体在 [bmim][PF₆]中的溶解度
Fig.2 The solubilities of CO₂ in [bmim][PF₆] at different temperatures

- a) experimental values from Ref.[10], b) this work, c) simulated results from Ref.[14], d) simulated results from Ref.[15]

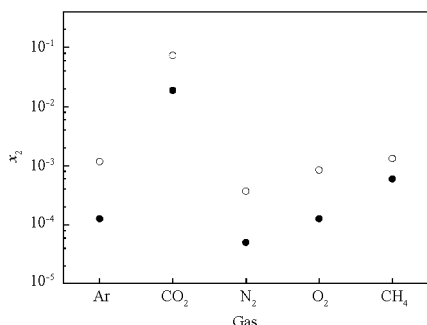


图3 298 K 时气体在[bmim][PF₆]中溶解度计算值和实验值的比较

Fig.3 Solubilities of 5 gases in [bmim][PF₆] from simulation and experiment at 298 K

(○) this work, (●) exp. from Ref.[13]

2.2.2 [bmim][PF₆]中不同气体的溶解度

图3为298 K时几种气体在[bmim][PF₆]中溶解度计算值与实验值^[13]的比较.由于N₂的溶解度超出检测范围,因而图中所示为实验值的上限.由图3可见,虽然本文模拟得到的气体溶解度普遍较实验值为高,但正确地反映了各气体在[bmim][PF₆]中溶解度大小的相对顺序:即CO₂>CH₄>Ar>O₂>N₂.如前节所述,这种偏差的来源是PF₆的力场参数.

2.3 常温下气体在不同离子液体中的溶解度

表4所示为298 K下气体在几种室温离子液体中超额化学势及亨利常数的模拟结果.

前文(2.2.1节)已经述及模拟得到298 K下CO₂气体在[bmim][BF₄]中溶解度与实验结果符合非常好;在表4中,CO₂气体在[bmim][Tf₂N]中亨利常数的模拟值为2.6 MPa,也接近其实验值3.7 MPa^[13].其在[omim][BF₄]和[omim][PF₆]中的亨利常数尚未见报道.

对比[bmim][Tf₂N]和[bmim][BF₄],CO₂在前者中的亨利常数为在后者中的40%,亦即其在前者中的溶解度比后者要大2倍以上.其它气体也存在类似关系,即常温下气体更易溶于[bmim][Tf₂N].

对比[bmim][BF₄]和[omim][BF₄],可见增加侧链上碳原子的数目会增加CO₂在离子液体中的溶解度.因此采用Tf₂N⁻阴离子并具有较长侧链的咪唑型离子液体可以较好地用于CO₂吸收的过程中.

值得注意的是,前文述及(表3)模拟表明,CO₂在[bmim][BF₄]的溶解度明显小于其在[bmim][PF₆]的溶解度,而表4显示,其在[omim][BF₄]和[omim][PF₆]中的亨利常数却很相近.这表明随着咪唑环上侧链的增长,阴离子对气体溶解度的影响会减弱.

3 结论

(1)通过对特定体系溶质分子插入次数的比较,确定了合适的模拟条件:体系大小为256个离子对,对1000个溶剂分子构象进行插入时,每个构象的插入次数应不少于200000次.

(2)模拟结果正确反映了CO₂气体在[bmim][BF₄]和[bmim][PF₆]中溶解度随温度的变化趋势,表明仅通过分子间的物理作用可以正确地反映CO₂气体与室温离子液体之间的相互作用.对于[bmim][BF₄]体系,本文模拟结果明显优于Pádua等^[14]的结果,而对于[bmim][PF₆]体系,本文结果和Maginn等^[13]的模拟结果非常相近,均高于实验值,而Pádua等^[14]的模拟结果则较实验值偏低.

(3)Widom粒子插入法较准确地反映了CO₂、N₂、O₂、Ar及CH₄等5种气体在[bmim][PF₆]中溶解度的相对大小,表明粒子插入法可以用于研究气体小分子在离子液体中的溶解度.

(4)通过对常温下几种气体在不同离子液体[bmim][BF₄]、[bmim][Tf₂N]、[omim][BF₄]和[omim][PF₆]中溶解度的模拟表明:随着咪唑环上烷基链的增长,气体的溶解度增大;而气体在含Tf₂N⁻阴离子的离子液体中的溶解度较BF₄⁻阴离子高约两倍.因此在将室温离子液体用于气体吸收时可优先考虑Tf₂N⁻阴离子和具有较长侧链的咪唑型离子液体.

表4 298 K下气体在几种室温离子液体中超额化学势及亨利常数计算结果

Table 4 Simulation results of gases in different ionic liquids at 298 K

Gas	[bmim][BF ₄]		[bmim][Tf ₂ N]		[omim][BF ₄]		[omim][PF ₆]	
	$\mu / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	K_H / MPa	$\mu / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	K_H / MPa	$\mu / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	K_H / MPa	$\mu / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	K_H / MPa
Ar	6.14	156	5.27	75	4.76	67	4.77	63
N ₂	9.37	572	8.25	248	7.40	196	7.43	185
O ₂	7.00	220	5.72	89	4.96	73	5.03	70
CH ₄	6.48	179	4.42	53	3.07	34	3.19	33
CO ₂	-1.67	6.6	-3.01	2.6	-4.70	1.5	-4.16	1.7

References

- Seddon, K. R. *Kinet. Catal.*, **1996**, **37**: 693
- Seddon, K. R. *Nature Materials*, **2003**, **2**: 363
- Zhao, D. B.; Wu, M.; Kou, Y.; Min, E. *Catalysis Today*, **2002**, **74**: 157
- Bates, E. D.; Mayton, R. D.; Ntai, I.; Davis, Jr. H. J. *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, **124**: 926
- Blanchard, L. A.; Hancu, D.; Beckman, E. J.; Brennecke, J. F. *Nature*, **1999**, **399**: 28
- Blanchard, L. A.; Gu, Z.; Brennecke, J. F. *J. Phys. Chem. B*, **2001**, **105**: 2437
- Holbrey, J. D.; Seddon, K. R. *Clean Products Processes*, **1999**, **1**: 223
- Welton, T. *Chem. Rev.*, **1999**, **99**: 2071
- Wasserscheid, P.; Keim, W. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2000**, **39**: 3772
- Kamps, A. P.; Tuma, D.; Xia, J.; Maurer, G. *J. Chem. Eng. Data*, **2003**, **48**: 746
- Husson-Borg, P.; Majer, V.; Gomes, M. F. C. *J. Chem. Eng. Data*, **2003**, **48**: 480
- Baltus, R. E.; Culbertson, B. H.; Dai, S.; Luo, H.; DePaoli, D. W. *J. Phys. Chem. B*, **2004**, **108**: 721
- Anthony, J. L.; Maginn, E. J.; Brennecke, J. F. *J. Phys. Chem. B*, **2002**, **106**: 7315
- Deschamps, J.; Pádua, A. A. H. Interactions of gases with ionic liquids: Molecular simulation. In: Rogers, R. D.; Seddon, K. R. Ed. ACS Symp. Series ionic liquids III: fundamentals, progress, challenges, and opportunities. Washington D.C.: American Chemical Society Publications, 2004: 150-158
- Shah, J. K.; Maginn, E. J. *Fluid Phase Equilibria*, **2004**, **222**: 195
- Liu, Z. P.; Huang, S. P.; Wang, W. C. *J. Phys. Chem. B*, **2004**, **108**: 12978
- Lopes, J. N. C.; Padua, A. A. H. *J. Phys. Chem. B*, **2004**, **108**: 16893
- Michels, A.; Wijker, H. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **1949**, **15**: 627
- Rivera, J. L.; Alejandre, J.; Nath, S. K.; de Pablo, J. J. *Mol. Phys.*, **2000**, **98**: 43
- Miyano, Y. *Fluid Phase Equilibria*, **1999**, **158**: 29
- Jorgensen, W. L.; Maxwell, D. S.; TiradoRives, J. *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, **118**: 11225
- Destriqneville, C. M.; Brodholt, J. P.; Wood, B. J. *Chem. Geol.*, **1996**, **133**: 53
- Lyubartsev, A. P.; Laaksonen, A. *Comp. Phys. Comm.*, **2000**, **128**: 565
- Widom, B. J. *Chem. Phys.*, **1963**, **39**: 2802
- Allen, M. P.; Tildesley, D. J. Computer simulations of liquids. Oxford: Clarendon Press, 1987: 2(2-240)
- Cadena, C.; Anthony, J. L.; Shah, J. K.; Morrow, T. I.; Brennecke, J. F.; Maginn, E. J. *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, **126**: 5300

Molecular Dynamics Simulation of Gas Solubility in Room Temperature Ionic Liquids*

WU, Xiao-Ping LIU, Zhi-Ping WANG, Wen-Chuan

(Division of Molecular and Materials Simulation, Key Laboratory of Nanomaterials, Ministry of Education, Institute of Chemical Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029)

Abstract The solubilities of five gases, CO₂, N₂, O₂, Ar and CH₄, in room temperature ionic liquids were studied by Widom test-particle insertion method. A number of 200000 insertions of the solute was decided. The solubility of CO₂ in 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate ([bmim][BF₄]) obtained in this work is superior to that of Pádua *et al.* As for CO₂ in 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate ([bmim][PF₆]), the result in this work is similar to previous studies. Furthermore, the solubilities of CO₂ in [bmim][BF₄] and [bmim][PF₆] at high temperatures were predicted. The experimental relative solubility order for the 5 gases in [bmim][PF₆] is reproduced by simulation. In addition, the solubility of 5 gases in different ionic liquids shows that it is bigger in ionic liquids with long alkyl chain or with bis((trifluoromethyl)sulfonyl)amide anion than in [bmim][BF₄].

Keywords: Room temperature ionic liquid, Molecular dynamics simulation, Test-particle insertion method, Gas solubility

Received: March 4, 2005; Revised: May 27, 2005. Correspondent: LIU, Zhi-Ping (E-mail: liuzhp@mail.buct.edu.cn; Tel: 010-64444905).

* The Project Supported by NSFC(20236010)