

研究论文

离子液体 [BMIM]Br 的水溶液 VLE 与扩散系数的分子模拟

辛绪亮, 张晓冬, 赵宗昌, 袁小丽, 季龙庆
(大连理工大学化工与环境生命学部, 辽宁 大连 116023)

摘要: 在 Linux 操作系统下采用 Towhee 软件和 NPT-Gibbs 系综 Monte-Carlo 方法 (GEMC), 模拟了不同温度、不同压力下二元体系 [BMIM]Br+H₂O 的汽液相平衡性质。提出了一种修正介电常数的方法来计算长程力, 所得结果与非极化模型、极化模型及实验结果进行了比较。结果表明: 相比于极化模型和非极化模型, 修正介电常数的计算结果更接近实验值。此外, 采用 DL_POLY 软件和分子动力学模拟的方法对 [BMIM]Br 水溶液的扩散系数进行了计算。结果表明: 随着溶液中水含量的增多, ILs 阴阳离子以及水分子的扩散系数得到了明显的改善。

关键词: 离子液体; 分子模拟; 汽液相平衡; 扩散系数

DOI: 10.3969/j.issn.0438-1157.2011.z2.003

中图分类号: TQ 013.1

文献标志码: A

文章编号: 0438-1157 (2011) S2-016-05

Molecular simulation of VLE and diffusion coefficient for aqueous solutions of 1-butyl-3-methylimidazolium bromide

XIN Xuliang, ZHANG Xiaodong, ZHAO Zongchang, YUAN Xiaoli, JI Longqing

(Faculty of Chemical, Environmental and Biology Science and Technology,
Dalian University of Technology, Dalian 116023, Liaoning, China)

Abstract: Vapor liquid equilibrium of aqueous solution of [BMIM]Br in different temperature and pressure were simulated by NPT-Gibbs Ensemble Monte Carlo (GEMC) method with Towhee packages by using Linux system. A modifying dielectric constant method was proposed to calculate the long-range force. The results of modifying dielectric constant method, polarizable and nonpolarizable models were compared with experimental results. The results show that compared to the polarizable and nonpolarizable models, the modifying dielectric constant method has better accuracy. In addition, molecular dynamics simulation on [BMIM]Br aqueous solution was carried out with DL_POLY packages using Linux system, the diffusion coefficients of [BMIM] ion, Br⁻ ion and water were calculated. The results indicate that with the increase of water content in the solution, the diffusion coefficients of ILs' ions and water are significantly improved.

Key words: ionic liquid; molecular simulation; vapor liquid equilibrium; diffusion coefficient

引 言

近年来, 随着经济的快速发展, 能源问题与环

境问题日益突显, 绿色化工以及清洁能源的开发和利用越来越引起人们的关注。离子液体作为新型的绿色溶剂, 具有重要的工业应用潜力和学术研究价

2011-11-01 收到初稿, 2011-11-30 收到修改稿。

联系人: 张晓冬。第一作者: 辛绪亮 (1985—), 男, 硕士。

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51076021, 50876014)。

Received date: 2011-11-01.

Corresponding author: ZHANG Xiaodong, zhangxd56@163.com

Foundation item: supported by the National Natural Science Foundation of China (51076021, 50876014).

值, 近年来已经成为人们研究的热点。吸收式热泵是一种重要的工业余热回收装置, 热泵工质对汽液平衡 (VLE) 以及传递的性质对其热力循环性能有着至关重要的影响。传统的工质对溴化锂水溶液 ($\text{LiBr} + \text{H}_2\text{O}$) 具有易结晶、强腐蚀的缺陷, 氨的水溶液 ($\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$) 具有强烈刺激性、毒性及容易爆炸等缺点。近些年来, 有研究表明, 一些新型的离子液体具有成为吸收式热泵冷媒吸收剂的可能性^[1-3]。

随着计算机技术的发展, 分子模拟方法已成为现代科学研究的主要方法之一, 计算机分子模拟可以通过对体系微观结构的计算来得到体系的宏观性质。其中 Gibbs 系综 Monte Carlo 方法 (Gibbs Ensemble Monte Carlo, GEMC) 在预测混合物的汽液相平衡数据方面有着独特的优势, 该方法的应用主要集中在模拟有机物的一元流体或二元溶液的汽液相平衡组成^[4-5]和气体在溶液中的溶解度方面^[6]。目前, 关于离子液体水溶液汽液相平衡性质的 GEMC 模拟报道非常有限, Maginn 等^[7]用连续分数组成 Monte Carlo (continuous fractional component Monte Carlo, CFC MC) 方法研究了离子液体 [EMIM] [EtSO₄] 水溶液汽液相平衡性质的分子模拟, 模拟结果与实验结果有 50%~70% 的误差, 所用方法不能很好地模拟离子液体水溶液汽液相平衡。本文采用 NPT-Gibbs 系综 Monte Carlo 方法 (GEMC)^[8-9], 用 MCCCSTowhee^[10] 软件包进行 [BMIM]Br + H₂O 二元组分的汽液相平衡性质的模拟; 另外, 采用了分子动力学模拟 (MD) 的方法, 用 DL _ POLY 软件包^[11]分析了不同浓度下 ILs 的输运性质 (图 1)。

1 力场模型

本文中的阳离子 BMIM⁺ 力场参数取自 Morrow 等^[12]开发的力场, 该力场是在 CHARMM 力场^[13]的基础上优化得来的, 属于全原子力场 (all-atom force field, AA), 该力场键作用 (分子内作用) 表达式为

$$U_{\text{bond}} = \sum_r k_b (r - r_0)^2 + \sum_{\theta} k_{\theta} (\theta - \theta_0)^2 + \sum_{\phi} \sum_n k_{\phi} [1 + \cos(n\phi - \delta)] \quad (1)$$

式中 k_b 、 k_{θ} 和 k_{ϕ} 为校正参数, r 为原子半径, θ 为键角参数, r_0 和 θ_0 为初始值, ϕ 为扭转角参数, δ 为二面角, n 为整数。

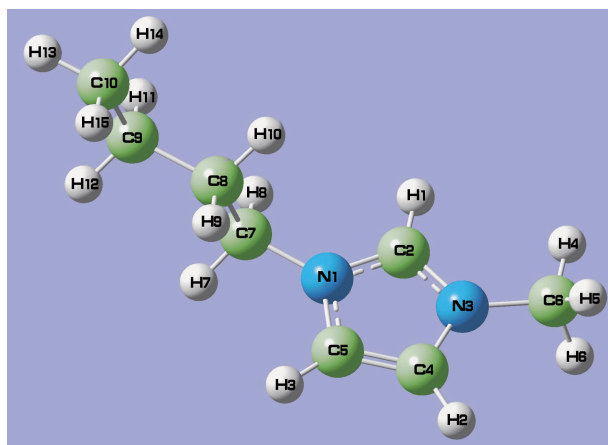


图 1 1-丁基-3-甲基咪唑阳离子的结构和原子序号

Fig. 1 Schematic structure and atom type notations for 1-butyl-3-methylimidazolium cation

非键作用包括范德华作用项和库仑作用项, 其中范德华作用项用 Lennard-Jones 势能模型描述, 静电作用项用固定点电荷库仑势描述。

$$U_{\text{nonbond}} = \sum_{i < j} 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \sum_{i < j} \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \quad (2)$$

式中 ϵ_{ij} 、 σ_{ij} 分别为粒子 i 和 j 范德华作用的势阱和相互作用半径; q_i 和 q_j 分别为粒子 i 和 j 的电荷数; r_{ij} 为粒子 i 和 j 的距离; ϵ_0 为真空中的介电常数。则总势能为

$$U_{\text{total}} = U_{\text{bond}} + U_{\text{nonbond}} \quad (3)$$

水的力场模型中常用的是固定点电荷模型^[14-15] SPC/E (simple point charge/extended), 该模型在分子模拟水溶液的热力学性质中应用相对较广泛^[16-17], 因此水分子间作用选用该模型描述力场参数。溴离子力场模型采用分子模拟软件 MCCCSTowhee 中 Lybrand Ghosh McCammon 力场^[18], 不同粒子之间的 Lennard-Jones 势能参数用 Lorentz-Berthelot 混合规则。

2 模拟细节

在 Linux 操作系统下, 汽液相平衡的计算采用 MCCCSTowhee 6.2.11 软件包, 运用 NPT-GEMC 系综方法进行模拟。该方法可同时在两个模拟盒子中进行 Monte Carlo (MC) 模拟, 两个盒子分别代表汽相主体和液相主体, 二者相对独立, 但保持热力学相关, 满足相平衡条件。[BMIM]Br + H₂O 的汽液相平衡实验数据采用 Kim 等^[19]测定的结果, 模拟过程中的温度、压力为实验值中的温度、压力值。平衡判据为两盒子中

的能量及密度达到了相对稳定，此时的液相组成即为平衡组成。模拟采用周期性边界条件，范德华作用采用截断半径加尾部矫正方法计算，截断半径为 1 nm。静电长程相互作用采用 Ewald 方法计算，长程力的准确程度直接影响模拟结果的精度，所以，本文电荷的处理采用了非极化模型^[7]和极化模型^[20]，并将结果分别进行了对比。由于非极化模型与极化模型中，静电力的计算均采用真空中的介电常数 $\epsilon_0=1$ ，而真实 IL 溶液体系中，由于每个原子都受到周围其他原子的影响，亦即溶剂化作用， ϵ 发生了改变。所以经过多次尝试，发现 $\epsilon=1.22$ 时，所得结果与实验值最为接近。为提高计算效率，采用构型偏倚 Monte Carlo 方法^[21]以提高粒子插入的接收概率；采用聚集体积偏倚 Monte Carlo 方法^[22]以提高聚集流体的构型取样速率。

每次模拟进行 3.0×10^4 次循环，其中前 2.0×10^4 次循环对体系进行预平衡，后 1.0×10^4 次循环用于热力学性质的统计和计算，每次统计体系的构型数不低于 10^7 。每次循环包括 N 次 MC 移动，其中 N 为模拟体系中的粒子总数。每次移动会选择 6 种 MC 移动之一，它们分别为体积变化、构型偏倚交换粒子、体积聚集偏倚、分子构型偏倚重新生长、粒子质心平动、粒子质心

转动。

扩散系数的计算是基于汽液相平衡基础上进行的分子动力学模拟，液相盒子初始构型为液液相平衡时的液相盒子，各方向定义了周期性边界条件，库仑相互作用和范德华相互作用的截断半径均取 1.25 nm，由于水的转动惯量较小，会发生高速旋转，必须采用较小的时间步长以保证运动方程求解的稳定性，因此设时间步长为 1 fs。模拟步数 1000 ps，其中前 500 ps 用来使系统进行充分的弛豫，系统模拟 500 ps 达到平衡后，后 500 ps 每隔 200 步保存位置坐标、速度坐标，用作后续的结果分析。所有的分子动力学计算均采用 DL_POLY 软件进行。

3 模拟结果

3.1 [BMIM]Br 水溶液平衡组成

由于离子液体的蒸气压极低，所以本文在研究 [BMIM]Br + H₂O 体系的汽液平衡时，将汽相看成是由水组成的单一组分，所以只研究液相的平衡组成。

将达到汽液平衡后的 1.0×10^4 次循环结果分 20 块 (blocks) 进行统计平均，得到的 [BMIM]Br 水溶液的液相平衡组成的模拟结果见表 1。

表 1 不同温度、压力下 [BMIM]Br 水溶液的汽液平衡组成

Table 1 Equilibrium concentration for aqueous solution of [BMIM]Br at different temperature and pressure

$w^{\text{exp}}/\%$	T/K	P/kPa	$w^{\text{non}}/\%$	$w^{\text{pol}}/\%$	$w^{\epsilon=1.22}/\%$
75.27	320.6	7.9	37.30	42.66	85.89
	338.4	17.7	36.08	43.14	86.01
	351.6	29.5	37.27	42.81	85.79
	365.8	51.9	37.07	43.35	85.53
	379.4	82.6	36.49	42.39	86.13
	383.2	95.8	36.17	43.51	85.29
	320.6	4.1	51.50	61.81	91.44
89.03	353.8	16.5	52.12	62.19	91.99
	375.6	37.4	50.39	62.32	90.48
	379.4	42.5	52.93	61.56	91.71
	395.8	71.5	51.90	62.50	92.26
	407.2	103.1	52.43	62.96	91.57
	355.6	8.8	70.80	77.67	94.27
	379.4	22.2	72.06	77.17	95.15
94.81	400.6	42.5	71.89	78.17	94.41
	411.8	58.4	71.30	78.36	95.30
	425.2	87.6	71.45	78.07	95.45
	431.2	103	72.14	77.96	94.56
	379.4	11.3	83.53	89.03	98.07
	402.4	24.1	83.76	89.95	98.22
	422.6	41.3	84.22	89.30	98.07
97.99	434.2	58.1	84.11	89.68	97.91
	450.8	83.7	84.34	89.55	97.75
	457.4	101.2	83.76	89.94	98.38

表 1 中 w^{non} 为采用非极化模型模拟得到的汽液平衡时, 液相中 IL 的质量分数; w^{pol} 为采用极化模型模拟得到的液相中 IL 的质量分数; w^{exp} 为 Kim 等^[19] 实验测得的液相中 IL 的质量分数; $w^{\epsilon=1.22}$ 表示修正 $\epsilon=1.22$ 时得到的液相中 IL 的质量分数。由表 1 可见, 非极化模型与极化模型所得液相中 IL 的质量分数均与实验值有较大的误差, 由于极化模型与非极化模型所得结果均比实验值偏小, 溶液中水的含量偏多, 即整个体系的势能偏大, 为了修正模拟结果, 本文提出了修正介电常数 ϵ 的方法。

通过表 1 可知, 现有的极化模型与非极化模型方法在模拟离子液体 [BMIM]Br 水溶液的汽液相平衡时, 在高浓度时与实验值比较接近, 但是在低浓度时精度还有待提高, 通过修正介电常数 ϵ 的方法所得到的结果更符合真实实验数据, 说明这种方法可以应用于 IL 溶液 P - T - x 的计算。将表 1 中数据作图比较, 见图 2。

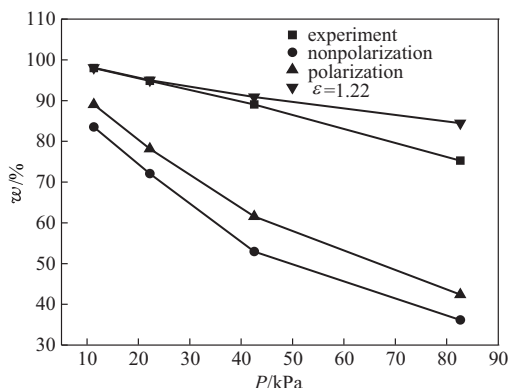


图 2 379.4 K 时不同压力下的 [BMIM]Br 水溶液平衡组成

Fig. 2 Equilibrium concentration for aqueous solution of [BMIM]Br at 379.4 K and different pressures

3.2 扩散系数

自扩散是宏观平衡条件下分子的移动过程, 在分子动力学中计算扩散系数主要有两种方法, 即 Einstein 法和 Green-Kubo 法^[23], Einstein 法是通过计算均方位移 (MSD) 来求粒子的扩散系数, 均方位移的表达式为

$$\text{MSD}(t) = \frac{1}{N} \left\{ \sum_{i=1}^N [r_i(t) - r_i(t_0)]^2 \right\} \quad (4)$$

由此再通过 Einstein 公式来计算各粒子的扩散系数

$$D = \frac{1}{6N} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{d}{dt} \left\{ \sum_{i=1}^N [r_i(t) - r_i(t_0)]^2 \right\} \quad (5)$$

式中 D 为扩散系数, N 为体系粒子数, $r_i(t)$ 为 t 时刻粒子 i 的位置, $r_i(t_0)$ 为 t_0 时刻粒子 i 的位置。

图 3 是温度为 379.4 K 时, 阴阳离子和 H_2O 的扩散系数随组成的变化, 其中 [BMIM]Br + H_2O 的组成是平衡条件下的溶液组成。

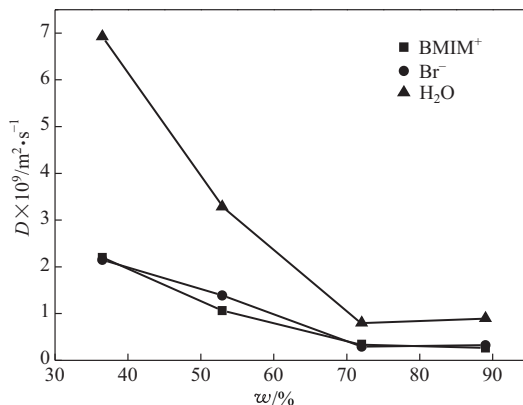


图 3 不同质量分数 [BMIM]Br 水溶液在 379.4 K 下的扩散系数

Fig. 3 Diffusion coefficients of aqueous solution of [BMIM]Br at 379.4 K and different mass fractions

通过图 3 可知, 379.4 K 下 [BMIM]Br 阴阳离子的扩散系数的数量级为 $10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, 这与 Soriano 等^[23] 测定的实验值数量级一致。同时可以看出, 随着溶液中水含量的增多, ILs 阴阳离子的扩散系数增长显著, 扩散性得到了明显的改善。

4 结 论

(1) 极化模型和非极化模型在模拟离子液体 [BMIM]Br 水溶液的汽液相平衡时, 在高浓度情况下与实验值比较接近, 但是在低浓度时其精度还有待提高; 修正介电常数的计算结果更接近于实验值。

(2) 随着溶液中水含量的增多, IL 阴阳离子的扩散系数增长显著, 扩散性得到了明显的改善, 说明水的存在能较好地改善 IL 的扩散性。

致谢: 本项研究属于国家自然科学基金资助项目 (51076021, 50876014) “吸收制冷循环离子液体三元工质溶液热力学性质与循环特性”, “高温吸收热泵离子液体型新工质热力学性质与循环特性”的部分工作。在此感谢国家自然科学基金委员会的资金资助。

References

[1] Kim K S, Shin B K, Lee H, Ziegler F. Refractive index and

- heat capacity of 1-butyl-3-methylimidazolium bromide and 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate, and vapor pressure of binary systems for 1-butyl-3-methylimidazolium bromide plus trifluoroethanol and 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate plus trifluoroethanol [J]. *Fluid Phase Equilibria*, 2004, **218** (2): 215-220
- [2] Ren J, Zhao Z C, Zhang X D. Vapor pressures, excess enthalpies, and specific heat capacities of the binary working pairs containing the ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium dimethylphosphate [J]. *Journal of Chemical Thermodynamics*, 2010, **43** (2011): 576-583
- [3] Zhang X D, Hu D P. Performance simulation of the absorption refrigerator using ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium dimethylphosphate and water as working pair [J]. *Applied Thermal Engineering*, 2011, **31** (16): 3316-3321
- [4] Li Xiaofeng (李晓峰), Zhao Lifeng (赵立峰), Sun Huai (孙淮). Comparison of GEMC and GDI methods in prediction of the fluid vapor-liquid equilibrium [J]. *Journal of Physics Chemistry* (物理化学学报), 2008, **24** (10): 1824-1830
- [5] Pu Liang (蒲亮), Miao Qiang (缪强), Zhang Zhibing (张志炳), Li Xue (李雪), Xu Honglan (徐红兰). Monte Carlo simulation on the vapor-liquid equilibrium of the aqueous acetic acid solution [J]. *Computer and Applied Chemistry* (计算机与应用化学), 2008, **25** (2): 185-188
- [6] Vorholz J, Harismiadis V I, Panagiotopoulos A Z, Rumpf B, Maurer G. Molecular simulation of the solubility of carbon dioxide in aqueous solutions of sodium chloride [J]. *Fluid Phase Equilibria*, 2004, **226**: 237-250
- [7] Kelkar K S, Shi W, Maginn E J. Determining the accuracy of classical force fields for ionic liquids: atomistic simulation of the thermodynamic and transport properties of 1-ethyl-3-methylimidazolium ethylsulfate ([emim][EtSO₄]) and its mixtures with water [J]. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2008, **47** (23): 9115-9126
- [8] Panagiotopoulos A Z. Direct determination of phase coexistence properties of fluids by Monte Carlo simulation in a new ensemble [J]. *Molecular Physics*, 1987, **61** (4): 813-826
- [9] Panagiotopoulos A Z. Phase equilibria by simulation in the Gibbs ensemble alternative derivation generalization and application to mixture and membrane equilibria [J]. *Molecular Physics*, 1988, **63** (4): 527-545
- [10] Martin M. MCCC Towhee 6.2.11 [EB/OL]. [2010-08-13]. <http://towhee.sourceforge.net/>
- [11] Smith W, Forester T R. DL_POLY_2.0: a general-purpose parallel molecular dynamics simulation package [J]. *Journal of Molecular Graphics*, 1996, **14** (3): 136-141
- [12] Morrow T L, Maginn E J. Molecular dynamics study of the ionic liquid 1-*n*-butyl-3-methylimidazolium [J]. *Journal of Physics Chemistry B*, 2002, **106** (49): 12807-12813
- [13] MacKerell A D, Bashford D, Bellott M. All-atom empirical potential for molecular modeling and dynamics studies of proteins [J]. *Journal of Physics Chemistry B*, 1998, **102** (18): 3586-3616
- [14] Gabriele R, Sadus R J. Influence of bond flexibility on the vapor-liquid phase equilibria of water [J]. *Journal of Chemical Physics*, 2007, **126** (19): 191105
- [15] Vorholz J, Harismiadis V I, Rumpf B, Panagiotopoulos A Z, Maurer G. Vapor + liquid equilibrium of water, carbon dioxide, and the binary system, water + carbon dioxide, from molecular simulation [J]. *Fluid Phase Equilibria*, 2000, **170** (2): 203-234
- [16] Hirofumi D. Molecular dynamics study of n-alcohols adsorbed on an aqueous electrolyte solution [J]. *Journal of Chemical Physics*, 2001, **115** (3): 1538-1549
- [17] Kazuhiko M, Shinya A, Masahiro O. Thermodynamic properties of lithium-bromide aqueous by Monte Carlo simulation [J]. *The Japan Society of Mechanical Engineers*, 2002, **68** (674): 2862-2869
- [18] Lybrand T P, Ghosh I, McCammon J A. Hydration of chloride and bromide anions: determination of relative free energy by computer simulation [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1985, **107** (25): 7193-7794
- [19] Kim K S, Park S Y, Choi S, Lee H. Refractive index and heat capacity of 1-butyl-3-methylimidazolium bromide and 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate, and vapor pressure of binary systems for 1-butyl-3-methylimidazolium bromide + trifluoroethanol and 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate + trifluoroethanol [J]. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 2004, **49** (6): 1550-1553
- [20] Yan T Y, Wang Y T, Knox C. On the dynamics of ionic liquids: comparisons between electronically polarizable and nonpolarizable models II [J]. *Journal of Physics Chemistry B*, 2010, **114** (20): 6886-6904
- [21] Martin M G, Siepmann J I. Novel configurational-bias Monte Carlo method for branched molecules. Transferable potentials for phase equilibria. 2 united atom description of branched alkanes [J]. *Journal of Physics Chemistry B*, 1999, **103** (21): 4508-4517
- [22] Chen B J, Siepmann J I. Improving the efficiency of the aggregation volume bias Monte Carlo algorithm [J]. *Journal of Physics Chemistry B*, 2001, **105** (45): 11275-11282
- [23] Soriano A N, Agapito A M, Lagumbay L, Caparanga A R, Li M H. Diffusion coefficients of aqueous ionic liquid solutions at infinite dilution determined from electrolytic conductivity measurements [J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2011, **42** (2): 258-264