

CO₂ 膨胀液体的分子动力学模拟^{*}

王伟彬, 银建中

(大连理工大学化工学院, 辽宁大连 116012)

摘要:采用分子动力学方法,模拟了 CO₂ 膨胀甲醇体系、CO₂ 膨胀乙醇体系的热力学性质和输运性质,以及对氯硝基苯在 CO₂ 膨胀甲醇体系、苯甲腈在 CO₂ 膨胀乙醇体系中的扩散性质。CO₂ 膨胀甲醇体系的密度模拟值略高于实验值,而 CO₂ 膨胀乙醇体系的密度模拟值与实验值非常接近。模拟结果表明:CO₂ 使甲醇和乙醇溶液的膨胀非常明显,当 CO₂ 的摩尔分数达到 0.5 时,溶液膨胀约 100%;得到了 CO₂、甲醇、乙醇、对氯硝基苯以及苯甲腈的扩散系数,其中对氯硝基苯和苯甲腈在两种膨胀液体中的扩散系数与实验结果接近;通过扩散系数关联了两种膨胀液体的粘度,计算结果与修正的 Wilke-Chang 方程得到的体系粘度规律一致。

关键词:CO₂ 膨胀液体;分子动力学模拟;热力学平衡性质;输运性质

中图分类号:O642;O521.2

文献标识码:A

1 引 言

CO₂ 膨胀液体(CO₂-Expanded Liquids, CXLs)作为环境友好溶剂,在加氢、氧化和氢甲酰化反应中可以代替传统的有机溶剂,增加反应速率。由于 CXLs 综合了 SCCO₂ 的性质可调、似液般密度、似气般扩散性以及优良的溶剂强度等优点,因此,常表现出优于 SCCO₂ 和纯有机溶剂的特性^[1]。分子模拟是通过精确计算几纳米小尺寸体系中物质之间的相互作用来确定物质的行为。采用分子模拟方法研究膨胀溶液的热力学特性已成为近年来研究的热点。Laird 等人^[2]用实验和模拟的方法研究了 CO₂ 膨胀乙腈、甲醇、乙醇、丙酮、乙酸、甲苯以及 1-辛烯的相平衡。在其研究的 CO₂ 膨胀有机溶液中,模拟的二元物质体积膨胀度与实验值符合较好,甚至优于 Peng-Robinson 方程。银建中等人^[3]研究了 H₂ 在 CO₂ 膨胀甲苯液体中的溶解度的增强规律和相平衡数据,用 Peng-Robinson 状态方程模拟计算了“CO₂ + H₂ + 甲苯”三元系的相平衡行为,获得了满意的结果。在分子模拟中,分子动力学(Molecular Dynamic, MD)方法是研究流体输运性质的有效手段。通过 MD 模拟,可以获得流体的剪切粘度、自扩散系数以及导热系数等。Maroncelli 等人^[4-5]用 MD 方法模拟了 CO₂ 膨胀非极性溶剂、极性疏质子溶剂以及缔合溶剂(乙腈和甲醇)等体系的热力学特性。Hernandez 等人^[6]使用 MD 方法模拟研究了温度为 298 K、压力最高到 6 MPa 时 CO₂ 膨胀甲醇、乙醇的输运效应。

目前,这些研究主要集中在对膨胀溶液的热力学性质和输运性质的研究,很少涉及溶质在各种膨胀液体中的传递性质^[7]。本研究采用 MD 方法,以 Tan 等人^[8-9]的膨胀溶液热力学实验数据为依据,模拟对氯硝基苯(*p*-chloronitrobenzene, *p*-CNB)在 CO₂ 膨胀甲醇体系、苯甲腈在 CO₂ 膨胀乙醇体系的扩散系数,并对两种溶液的密度、膨胀度、扩散系数和粘度进行模拟预测。

^{*} 收稿日期: 2009-04-15; 修回日期: 2009-06-26

基金项目: 国家自然科学基金(20976028); 大连理工大学人才基金(893340)

作者简介: 王伟彬(1982—), 男, 硕士, 主要从事超临界流体科学与技术研究. E-mail: weibinbest@yahoo.com.cn

通讯作者: 银建中(1964—), 男, 博士, 副教授, 主要从事绿色过程技术与装备研究. E-mail: jzyin@dlut.edu.cn

2 模拟方法和条件

2.1 力场参数

模拟采用孙准等人^[10]提出的 COMPASS (Condensed-phase Optimized Molecular Potential for Atomistic Simulation Studies) 力场。该力场包括共价键模型、离子模型、准离子模型和金属模型,用以描述不同的分子体系。共价键模型适用于所有的有机分子和无机共价键分子体系,包括小分子和高分子,采用 CFF (Consistent Force Field) 分子力场的基本模式。函数形式由两部分组成:键作用项和非键作用项^[11]。键作用项 E_{bond} 包括对角和非对角的交叉耦合项,涉及到键伸缩能 E_b 、键角弯曲能 E_θ 、键扭转能 E_φ 、键角面外弯曲能 E_χ 以及它们之间的相互耦合能 E_{cross} 。

$$E_{\text{bond}} = E_b + E_\theta + E_\varphi + E_\chi + E_{\text{cross}} \quad (1)$$

$$E_b = \sum_b [k_2(b - b_0)^2 + k_3(b - b_0)^3 + k_4(b - b_0)^4] \quad (2)$$

$$E_\theta = \sum_\theta [k_2(\theta - \theta_0)^2 + k_3(\theta - \theta_0)^3 + k_4(\theta - \theta_0)^4] \quad (3)$$

$$E_\varphi = \sum_\varphi [k_1(1 - \cos \varphi) + k_2(1 - \cos 2\varphi) + k_3(1 - \cos 3\varphi)] \quad (4)$$

$$E_\chi = \sum_\chi k_\chi \chi^2 \quad (5)$$

$$\begin{aligned} E_{\text{cross}} = & \sum_{b,b'} k(b - b_0)(b - b'_0) + \sum_{b,\theta} k(b - b_0)(\theta - \theta_0) + \\ & \sum_{b,\varphi} (b - b_0)(k_1 \cos \varphi + k_2 \cos 2\varphi + k_3 \cos 3\varphi) + \\ & \sum_{b',\varphi} (b' - b'_0)(k_1 \cos \varphi + k_2 \cos 2\varphi + k_3 \cos 3\varphi) + \\ & \sum_{\theta,\varphi} (\theta - \theta'_0)(k_1 \cos \varphi + k_2 \cos 2\varphi + k_3 \cos 3\varphi) + \\ & \sum_{\theta,\theta'} k(\theta' - \theta'_0)(\theta - \theta_0) + \sum_{\theta,\theta',\varphi} k(\theta - \theta_0)(\theta' - \theta'_0) \cos \varphi \end{aligned} \quad (6)$$

非键作用项包括范德华能 E_{ij} 和库仑能 E_{elec} , 其中范德华相互作用采用 Lennard-Jones 9-6 函数

$$E_{ij} = \sum_{i,j} \epsilon_{ij} \left[2 \left(\frac{r_{ij}^0}{r_{ij}} \right)^9 - 3 \left(\frac{r_{ij}^0}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (7)$$

$$E_{\text{elec}} = \sum_{i,j} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \quad (8)$$

对于不同种原子对间的参数 r_{ij} 、 ϵ_{ij} , 可在同种原子对参数 r 、 ϵ 的基础上, 采用 6 次方平均方法计算, 形式如下

$$r_{ij}^0 = \left[\frac{(r_i^0)^6 + (r_j^0)^6}{2} \right]^{1/6} \quad (9)$$

$$\epsilon_{ij} = 2(\epsilon_i \epsilon_j)^{1/2} \frac{(r_i^0 r_j^0)^3}{(r_i^0)^6 + (r_j^0)^6} \quad (10)$$

在 COMPASS 力场中, 静电相互作用通过原子的剩余电荷来描述, 这样能够表现出两个价键原子的电荷分离。采用键增量 δ_{ij} 表示原子 j 对原子 i 的剩余电荷, 其中原子 i 为电荷受体, 原子 j 为电荷给体。电荷键增量 δ_{ij} 是通过从头计算静电势能得到的。原子 i 的剩余电荷是所有与其成键的电荷键增量 δ_{ij} 的总和, 即

$$q_i = \sum_j \delta_{ij} \quad (11)$$

本研究所考察的对象分子形式如图 1 所示。由于 COMPASS 力场对分子内部的描述涉及的参数很多, 可以查阅孙准等人发表的相关论文^[11-13]。本研究仅列出了考察对象的非键参数, 如表 1 所示。

表 1 非键作用参数
Table 1 Non-bonded interaction parameters

Material	Atom	Element	r /(nm)	ϵ /(kJ/mol)	Charge /(10 ⁻¹⁹ C)
CO ₂	C	C(2)=	0.391 5	0.285 6	1.280 0
	O	O(1)=	0.336 0	0.281 4	-0.640 0
Methanol	C	C(41)O	0.385 0	0.260 4	0.001 6
	O	O(2)H	0.358 0	0.403 2	-0.912 0
	H	H(1)O	0.108 7	0.033 6	0.656 0
	H	H(1)	0.287 8	0.096 6	0.084 8
Ethanol	C	C(4)	0.385 0	0.260 4	-0.254 4
	C	C(4)O	0.381 5	0.285 6	0.086 4
	O	O(2)H	0.358 0	0.403 2	-0.912 0
	H	H(1)O	0.108 7	0.033 6	0.656 0
	H	H(1)	0.287 8	0.096 6	0.084 8
<i>p</i> -CNB	C	C(3a)H(1)	0.391 5	0.285 6	-0.203 2
	C	C(3a)Cl(1)	0.391 5	0.285 6	0.163 2
	C	C(3a)N(3)	0.391 5	0.285 6	0.016 0
	O	O(1)=	0.340 0	0.201 6	-0.200 0
	N	N(3)	0.376 0	0.201 6	0.384 0
	Cl	Cl(1)	0.440 0	0.420 0	-0.163 2
	H	H(1)	0.287 8	0.096 6	0.203 2
Benzonitrile	C	C(3a)	0.391 5	0.285 6	-0.203 2
	C	C(3az)	0.391 5	0.285 6	0.336 0
	C	C(2t)	0.391 5	0.285 6	0.348 8
	N	N(1t)	0.352 0	0.357 0	-0.684 8
	H	H(1)	0.287 8	0.096 6	0.203 2

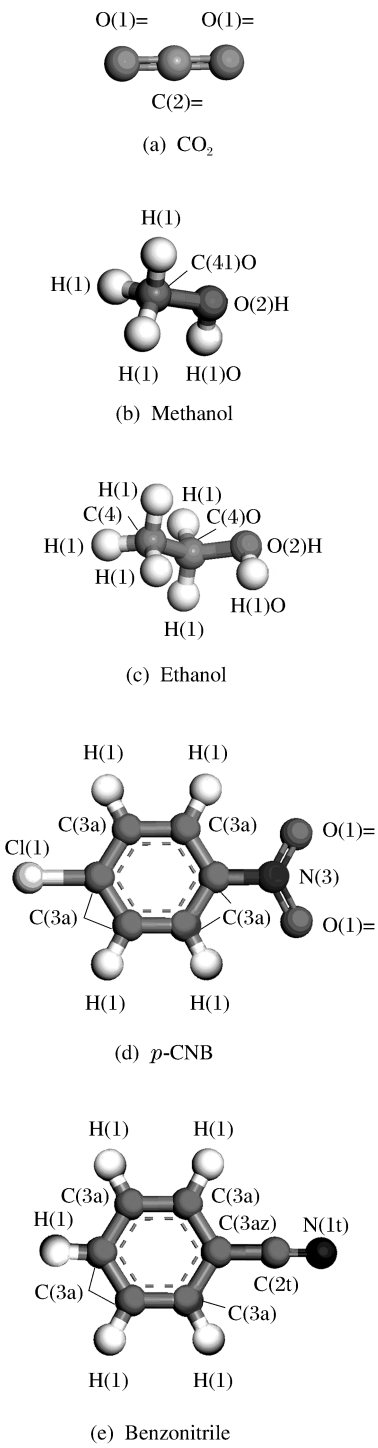


图 1 分子结构
Fig.1 Molecular structure

2.2 模拟条件

模拟分为两个过程:用 NpT 系综对体系进行平衡,平衡结束后用 NVE 系综进行热力学统计。采用 NpT 系综模拟时,温度采用 Andresen 控制,压力采用 Berendsen 控制,时间步长为 1 fs,平衡步数为 500 ps。 NVE 系综模拟时:设置时间步长为 1 fs;为了考察动力学性质,将平衡步数设置为 1 ns,这样可以使考察对象成为典型的 Lennard-Jones 系统。在 NVE 系综模拟过程中,每隔 1 fs 保存轨迹,以便进行热力学性质统计。

模拟时,将总数为 250 个分子的体系作为 CO₂ 膨胀溶液,并根据 CO₂ 的摩尔分数,改变 CO₂ 和甲醇(或乙醇)的分子个数比,如 225 个甲醇(或乙醇)分子和 25 个 CO₂ 分子代表摩尔分数为 0.1 的 CO₂ 膨胀甲醇(或乙醇)溶液。在总数为 250 个分子溶液体系中加入一个 *p*-CNB(或苯甲腈)分子,构成模拟单元盒子,并设置初始密度为 0.7 g/cm³。单元盒为周期性边界条件,以实现无限空间的模拟。首先采用 NpT 系综对体系进行平衡模拟,由于在 NpT 系综下,分子的个数以及体系的温度、压力保持不变,而体积则会改变,考虑到可能发生的体积膨胀,将分子间相互作用的截断半径设置为最

大值 1.55 nm, 超出部分采用长程校正法进行校正。体系达到平衡后用 NVE 系综进行统计。图 2 和图 3 为 Tan 等人^[9]实验中 *p*-CNB 和苯甲腈在 CO₂ 膨胀液中的压力。从图中可以看出, 其实验压力略高于 CO₂ 膨胀甲醇体系和 CO₂ 膨胀乙醇体系的气液平衡 (Vapor-Liquid Equilibria, VLE) 压力。

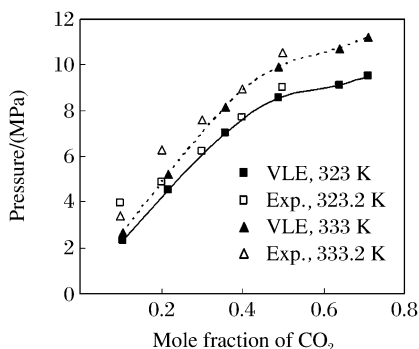


图 2 不同温度下 *p*-CNB 在 CO₂ 膨胀液中的压力
Fig. 2 Pressure of *p*-CNB in CO₂ expanded solution at different temperatures

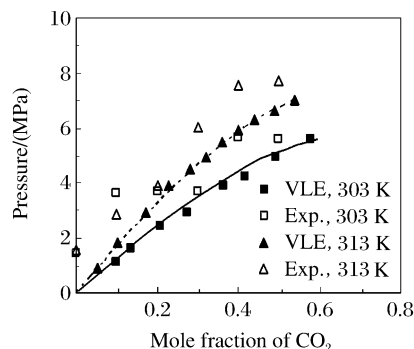


图 3 不同温度下苯甲腈在 CO₂ 膨胀液中的压力
Fig. 3 Pressure of benzonitrile in CO₂ expanded solution at different temperatures

3 模拟结果

3.1 密度

CO₂ 膨胀甲醇液体的密度变化见图 4。为了对模拟结果进行检验, 图中给出了温度为 313.14 K 时的实验数据^[9], 虽然实验温度略低于模拟温度, 但据此可估计温度为 323.2 K 和 333.2 K 时, CO₂ 膨胀甲醇体系的密度应略低于 313.14 K 时的密度。由图可知, 模拟结果略大于实验结果, 这与 Maurer 等人^[14]的模拟结果相似, 他们将其归因于采用的混合规则对二元体系产生的影响。对于本研究的体系, 模拟密度值偏高的原因还可能是因为选择的模拟压力略高于气液平衡压力, 此外体系中很可能存在 *p*-CNB, 使密度略大于 CO₂ 膨胀甲醇溶液密度。

苯甲腈/CO₂/乙醇体系达到平衡时模拟溶液的密度结果如图 5 所示。虽然模拟压力略高于气液平衡压力, 但从图 4 的结果可以看出, 模拟值与实验值非常接近。

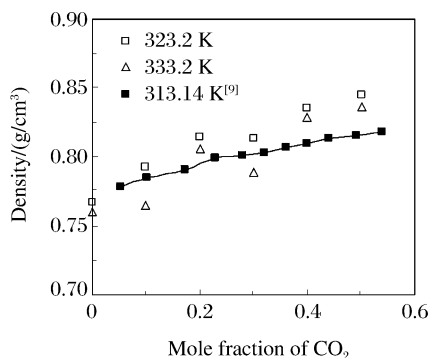


图 4 CO₂ 膨胀甲醇溶液的密度
Fig. 4 Density of CO₂-expanded methanol

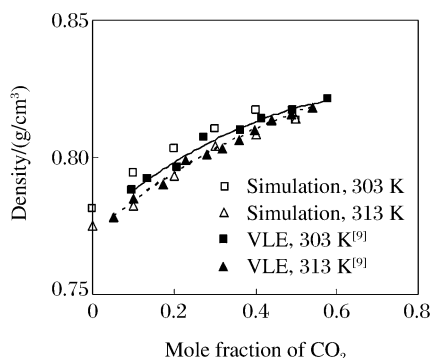


图 5 CO₂ 膨胀乙醇溶液的密度
Fig. 5 Density of CO₂-expanded ethanol

3.2 膨胀度

常压下, 温度为 T 时高压釜中的溶剂容积用 $V(p^0, T)$ 表示。相同温度下, 气体反溶剂溶入液相, 平衡时的状态为 p 和 T , 此时的体积将因溶解气体而膨胀, 用 $V(p, T)$ 表示。相对体积膨胀度定义为

$$\Delta V = \frac{V(p, T) - V(p^0, T)}{V(p^0, T)} \times 100\% \quad (12)$$

图6为CO₂膨胀甲醇、乙醇溶液的体积膨胀度与CO₂摩尔分数的关系。用CO₂摩尔分数作图的优点在于温度对体积膨胀曲线的影响会消失^[15]。由图可知,CO₂对溶液产生的膨胀效应非常明显,当CO₂的摩尔分数为0.5时,溶液膨胀达到100%左右,模拟结果与Peters等人^[16]总结的规律一致。

3.3 扩散系数

自扩散系数是用来描述宏观平衡条件下分子的移动,与布朗运动类似。自扩散可以通过标记确定分数的扩散源或通过大量粒子的扩散轨迹来确定均方位移(Mean Square Displacement, MSD)。而传递扩散或质量传递与浓度梯度或化学式梯度相关。由于自扩散与传递在物理形式上不同,因此自扩散率和传递率有着本质的区别。

平衡分子动力学模拟计算输运性质有两种方法:Einstein法和Green-Kunbo法。本研究采用Einstein法计算自扩散系数。根据三维爱因斯坦方程式,有

$$D_s = \frac{1}{6t} \langle |r(t) - r(0)|^2 \rangle \quad (13)$$

式中: $|r(t) - r(0)|^2$ 为分子质心的均方位移,且有

$$|r(t) - r(0)|^2 = \frac{1}{NN_t} \sum_{n=1}^N \sum_{t_0}^{N_t} |r_n(t+t_0) - r_n(t_0)|^2 \quad (14)$$

式中: $r_n(t)$ 为粒子 n 在 t 时刻的位置, N 为系统中的分子总数。

用Einstein方法计算得到温度在323.2 K和333.2 K时 p -CNB的扩散系数,如图7所示。图中实心符号代表实验值,空心符号代表用MD方法模拟的计算值。除了 p -CNB的扩散系数外,图中还给出了采用分子模拟预测的不同CO₂摩尔分数下甲醇和CO₂的扩散系数。从中可以看出:所有物质的扩散系数均随着CO₂摩尔分数的增加而增大,并且当CO₂的摩尔分数超过0.3时,CO₂在溶液中的扩散系数增加较大,这是由于随着CO₂含量的增加,溶液体积加速膨胀,从而使甲醇和 p -CNB的扩散系数显著增加;当CO₂的摩尔分数为0.5时, p -CNB的扩散系数提高了近1倍。在整个CO₂膨胀甲醇体系中,CO₂的扩散系数约为 p -CNB扩散系数的2.3倍,约为甲醇扩散系数的1.6倍。

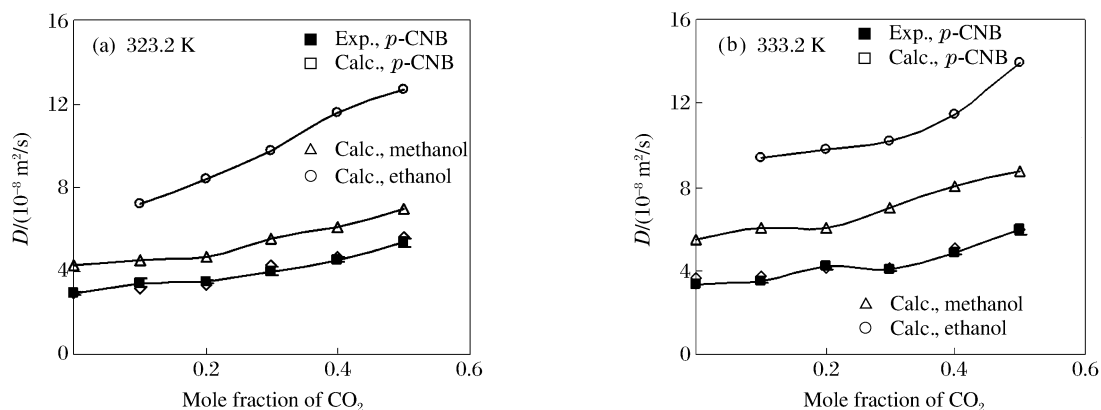


图7 p -CNB在CO₂膨胀甲醇溶液中的扩散系数

Fig. 7 Diffusion coefficient of p -CNB in CO₂-expanded methanol

采用Einstein方法计算得到苯甲腈在CO₂膨胀乙醇溶液中的扩散系数,如图8所示。从图中可以

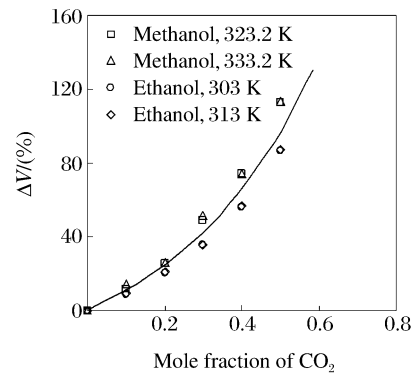


图6 CO₂膨胀甲醇、乙醇溶液的膨胀度

Fig. 6 Expansion coefficient of CO₂-expanded methanol and ethanol

看出:苯甲腈和乙醇的扩散系数随 CO_2 摩尔分数的增加而增大, CO_2 的扩散系数约为苯甲腈扩散系数的 3 倍,约为乙醇扩散系数的 2.5 倍。当温度为 303 K 时,苯甲腈在摩尔分数为 0.5 的 CO_2 膨胀乙醇溶液中,扩散系数为 $2.82 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$ (模拟值为 $2.961 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$),而苯甲腈在纯乙醇溶液中的扩散系数为 $1.47 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$ (模拟值为 $1.472 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$),数据表明,在 CO_2 膨胀乙醇溶液中,苯甲腈的扩散系数可以增大一倍,这与 313 K 时的结果一致,显示出了膨胀液体的卓越特性。

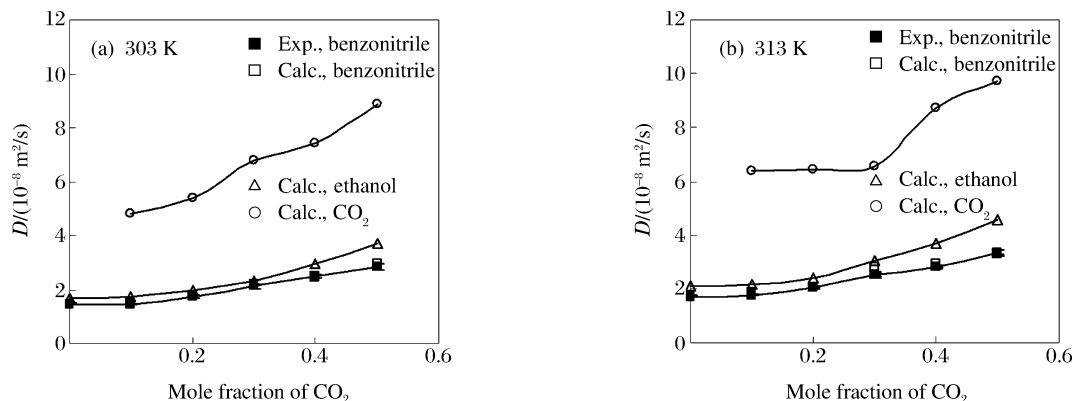


图 8 苯甲腈在 CO_2 膨胀乙醇体系中的扩散系数

Fig. 8 Diffusion coefficient of benzonitrile in CO_2 -expanded ethanol

3.4 粘度

许多基于 Stokes-Einstein 的方程证明,溶质在溶液中的扩散系数与溶液的粘度存在一定关系。因此 CO_2 膨胀溶液的粘度可以由溶质的扩散系数计算得到。常用的公式,如 Wilke-Chang 方程、修正的 Wilke-Chang 方程,都能很好地关联扩散系数和粘度。Tan 等人^[6]用修正的 Wilke-Chang 方程关联了体系的粘度,即

$$D = \frac{a(\varphi M)^{0.5} T}{\eta^b V^c} \quad (15)$$

式中: M 为溶质的分子量, φ 为缔合因子, T 为温度, η 为溶剂的粘度, V 为溶剂的摩尔体积, a 、 b 、 c 为参数。由 POLYMATH 5.1 软件关联 p -CNB 在 3 个温度(323、333、343 K)下的扩散系数,回归得到参数 a 、 b 、 c 。对于 p -CNB 与 CO_2 膨胀甲醇体系: $a = 8.589 \times 10^{-16}$ 、 $b = 0.771$ 、 $c = 0.591$,相对误差为 5.68%。对于苯甲腈与 CO_2 膨胀乙醇体系: $a = 3.706 \times 10^{-15}$ 、 $b = 0.552$ 、 $c = 0.595$ 。

当研究体系符合 Stokes-Einstein 关系时,流体的扩散系数与粘度存在一定关系^[17]

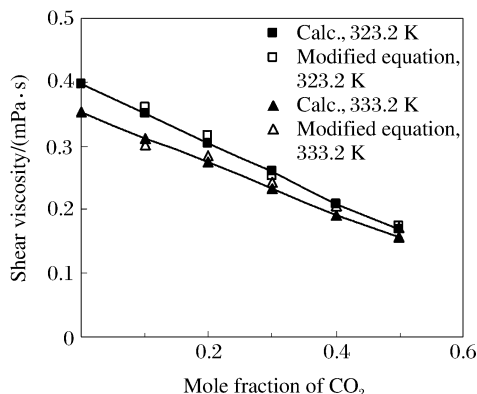
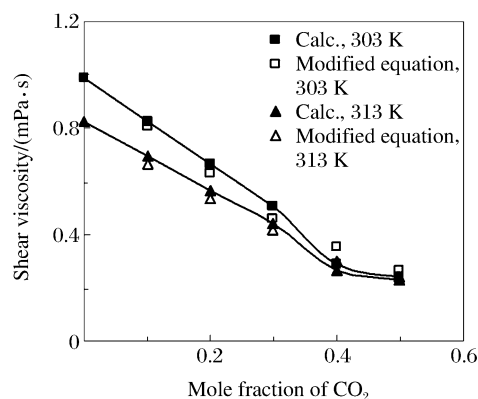
$$\eta_i D_i = \eta_j D_j \quad (16)$$

式中: η_i 、 η_j 、 D_i 和 D_j 分别为一定温度下两种体系的粘度和扩散系数。混合物的扩散系数可以估算为

$$D = x_1 D_1 + x_2 D_2 \quad (17)$$

式中: x_1 、 x_2 、 D_1 和 D_2 分别为甲醇和 CO_2 的摩尔分数和自扩散系数。因为溶质为少量,因此只考虑溶剂的扩散系数。

以纯甲醇在温度为 323.2 K 和 333.2 K 时的粘度作为参考,由(16)式和(17)式计算得到 CO_2 膨胀甲醇溶液的粘度,如图 9 中空符号所示。图中的实心符号是采用修正的 Wilke-Chang 方程计算的粘度。从图 9 可以看出, CO_2 膨胀甲醇体系的粘度模拟值与修正的 Wilke-Chang 方程的计算值规律一致,即随着甲醇溶液中 CO_2 摩尔分数的增大,溶液的粘度明显降低。当甲醇溶液中 CO_2 的摩尔分数达到 0.5 时,其粘度下降一倍,而 p -CNB 的扩散系数提高一倍。因此 CO_2 膨胀甲醇体系有利于 p -CNB 的加氢反应。用同样的方法考察 CO_2 和乙醇的扩散系数,见图 10,结果与 CO_2 膨胀甲醇体系的类似。

图9 CO₂ 膨胀甲醇溶液的剪切粘度Fig. 9 Shear viscosity of CO₂-expanded methanol图10 CO₂ 膨胀乙醇溶液的剪切粘度Fig. 10 Shear viscosity of CO₂-expanded ethanol

4 结 论

采用 MD 模拟方法和 COMPASS 力场,考察了 CO₂ 膨胀甲醇体系和 CO₂ 膨胀乙醇体系的热力学性质。模拟 CO₂ 膨胀甲醇体系的密度略大于实际值,CO₂ 膨胀乙醇体系的密度模拟值与实验值非常接近。两个体系的膨胀体积随 CO₂ 摩尔分数的变化规律一致,即膨胀体积随 CO₂ 摩尔分数的增加而增大。此外,还考察了 CO₂ 膨胀甲醇体系和 CO₂ 膨胀乙醇体系的输运性质。模拟得到的 *p*-CNB 和苯甲腈在两种膨胀溶液中的扩散系数与实验值符合较好;当液相 CO₂ 的摩尔分数为 0.5 时,溶质的扩散系数均能提高一倍。模拟预测了 CO₂、甲醇和乙醇的扩散系数:温度为 323 K 和 333 K 时的 CO₂ 膨胀甲醇体系中,CO₂ 的扩散系数是甲醇的 1.6 倍;温度为 303 K 和 313 K 时的 CO₂ 膨胀乙醇体系中,CO₂ 的扩散系数是乙醇扩散系数的 2.5 倍。最后,通过模拟的 CO₂、甲醇和乙醇的扩散系数,关联了两种膨胀液体的粘度,得到的计算结果与修正的 Wilke-Chang 方程得到的计算结果规律一致。

References:

- [1] Yin J Z, Ma X R, Zhang X Z, et al. Thermodynamic Properties of Carbon Dioxide Expanded Liquids and Applications in Chemical Reactions [J]. Progress in Chemistry, 2008, 20(9): 1251-1262. (in Chinese)
银建中, 马晓荣, 张宪阵, 等. CO₂ 膨胀液体热力学特性及在化学反应中的应用 [J]. 化学进展, 2008, 20(9): 1251-1262.
- [2] Houndonougbo Y, Jin H, Rajagopalan B, et al. Phase Equilibria in Carbon Dioxide Expanded Solvents: Experiments and Molecular Simulations [J]. J Phys Chem B, 2006, 110(26): 13195-13202.
- [3] Yin J Z, Tan C S. Solubility of Hydrogen in Toluene for the Ternary System H₂ + CO₂ + Toluene from 305 to 343 K and 1.2 to 10.5 MPa [J]. Fluid Phase Equilib, 2006, 242(2): 111-117.
- [4] Li H, Maroncelli M. Solvation and Solvatochromism in CO₂-Expanded Liquids. 1. Simulations of the Solvent Systems CO₂ + Cyclohexane, Acetonitrile, and Methanol [J]. J Phys Chem B, 2006, 110(42): 21189-21197.
- [5] Li H, Arzhantsev S, Maroncelli M. Solvation and Solvatochromism in CO₂-Expanded Liquids. 2. Experiment-Simulation Comparisons of Preferential Solvation in Three Prototypical Mixtures [J]. J Phys Chem B, 2007, 111(12): 3208-3221.
- [6] Shukla C L, Hallett J P, Popov A V, et al. Molecular Dynamics Simulation of the Cybotactic Region in Gas-Expanded Methanol-Carbon Dioxide and Acetone-Carbon Dioxide Mixtures [J]. J Phys Chem B, 2006, 110(47): 24101-24111.
- [7] Wang W B. A Molecular Simulation Study of Thermodynamics Properties of CO₂ Expanded Liquids/Supercritical Fluids [D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2008. (in Chinese)
王伟彬. CO₂ 膨胀液体/超临界流体热力学性质分子模拟 [D]. 大连: 大连理工大学, 2008.
- [8] Lin I H, Tan C S. Measurement of Diffusion Coefficients of *p*-Chloronitrobenzene in CO₂-Expanded Methanol [J].

- J Supercrit Fluids, 2008, 46(2): 112-117.
- [9] Lin I H, Tan C S. Diffusion of Benzonitrile in CO₂-Expanded Ethanol [J]. J Chem Eng Data, 2008, 53(8): 1886-1891.
- [10] Sun H, Rigby D. Polysiloxanes: *Ab Initio* Force Field and Structural, Conformational and Thermophysical Properties [J]. Spectrochim Acta A, 1997, 53(8): 1301-1323.
- [11] Sun H. COMPASS: An *ab Initio* Force-Field Optimized for Condensed-Phase Applications Overview with Details on Alkane and Benzene Compounds [J]. J Phys Chem B, 1998, 102(38): 7338-7364.
- [12] Yang J, Ren Y, Tian A M, et al. COMPASS Force Field for 14 Inorganic Molecules, He, Ne, Ar, Kr, Xe, H₂, O₂, N₂, NO, CO, CO₂, NO₂, CS₂, and SO₂, in Liquid Phases [J]. J Phys Chem B, 2000, 104(20): 4951-4957.
- [13] Bunte S W, Sun H. Molecular Modeling of Energetic Materials: The Parameterization and Validation of Nitrate Esters in the COMPASS Force Field [J]. J Phys Chem B, 2000, 104(11): 2477-2489.
- [14] Urukova I, Vorholz J, Maurer G. Solubility of Carbon Dioxide in Aqueous Solutions of Methanol. Predictions by Molecular Simulation and Comparison with Experimental Data [J]. J Phys Chem B, 2006, 110(30): 14943-14949.
- [15] Zhu Z Q. Supercritical Fluid Technology—Principle and Application [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2001: 181. (in Chinese)
- 朱自强. 超临界流体技术——原理和应用 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2001: 181.
- [16] Kordikowski A, Schenk A P, van Nien R M, et al. Volume Expansions and Vapor-Liquid Equilibria of Binary Mixtures of a Variety of Polar Solvents and Certain Near-Critical Solvents [J]. J Supercrit Fluids, 1995, 8(3): 205-216.
- [17] Morrow T I, Maginn E J. Molecular Dynamics Study of the Ionic Liquid 1-*n*-Butyl-3-Methylimidazolium Hexafluorophosphate [J]. J Phys Chem B, 2002, 106(49): 12807-12813.

Molecular Dynamics Simulation of CO₂-Expanded Liquids

WANG Wei-Bin, YIN Jian-Zhong

(School of Chemical Engineering, Dalian University of Technology,
Dalian 116012, China)

Abstract: Thermodynamic and transport properties of CO₂-expanded methanol system and CO₂-expanded ethanol system, as well as the diffusivities of *p*-chloronitrobenzene/CO₂-expanded methanol system and benzonitrile/CO₂-expanded ethanol system were modeled with molecular dynamics simulation method. The density data obtained in CO₂-expanded methanol system are slightly higher than the experimental ones, while that achieved from CO₂-expanded ethanol system are very close to the experimental results. Simulation results show that the volume of methanol or ethanol solutions can be expanded significantly by CO₂. When the mole fraction of CO₂ reaches 50%, the volume swelling of the solution is 100%. In addition, the diffusion coefficients of CO₂, methanol, ethanol, *p*-chloronitrobenzene and benzonitrile were simulated, in which *p*-chloronitrobenzene and benzonitrile are similar to experimental data. Finally, viscosities of two expanded liquids are correlated by their diffusion coefficients, which is in agreement with the calculated results of modified Wilke-Chang equation.

Key words: CO₂-expanded liquids; molecular dynamic simulation; thermodynamic equilibrium properties; transport properties