文章编号:1674-2869(2025)05-0487-10

吸附分离CO_2气体混合物的功能化多孔液体设计

张 蓉,尹志坚,温博演,杨 犁*,覃远航
武汉工程大学化工与制药学院,绿色化工过程教育部重点实验室(武汉工程大学),
新型反应器与绿色化工技术湖北省重点实验室(武汉工程大学),湖北 武汉 430205

摘 要:多孔液体是一种新型的具有流动性的多孔材料,广泛应用于气体储存和分离等领域。使用分子动力学模拟,设计了27种功能化多孔液体来吸附纯气体并分离CO_2/N_2和CO_2/CH_4二元混合气体。对于纯气体,27个有机笼型分子内部或周围的CO_2存储量大于N_2和CH_4的存储量。CO_2出现在核心区域的概率很高。LJ-气体势能在总相互作用势能中起重要作用,且LJ-CO_2势能高于N_2和CH_4。对于二元混合气体,LJ-CO_2势能,核心区或笼区CO_2的储气量高于氮气或CH_4。含B^2:C^4-β的多孔液体对两种混合气体中的CO_2具有较好的选择性。经统计分析和数据拟合,有机笼型分子对CO_2的选择性与LJ-CO_2势能呈正相关。

关键词:多孔液体;分子模拟;有机笼型分子;吸附分离
中图分类号:TB383 **文献标识码**:A **DOI**:10.19843/j.cnki.CN42-1779/TQ.202304014

Design of functionalized porous liquids for adsorptive separation of CO_2 gas mixtures

ZHANG Rong, *YIN Zhijian*, *WEN Boyan*, *YANG Li**, *QIN Yuanhang*
School of Chemical Engineering and Pharmacy, Wuhan Institute of Technology; Key Laboratory of Green Chemical Engineering Process of Ministry of Education (Wuhan Institute of Technology); Hubei key Laboratory of Novel Reactor and Green Chemical Technology (Wuhan Institute of Technology), Wuhan 430205, China

Abstract: Porous liquids (PLs) represent a novel class of flowable porous materials with broad applications in gas storage and separation. Twenty-seven types of functionalized porous liquids were designed and evaluated via molecular dynamics (MD) simulations for adsorbing pure gases (CO_2, N_2, CH_4) and separating CO_2/N_2 and CO_2/CH_4 binary gas mixtures. For pure gases, the cumulation of CO_2 inside or around the organic cage molecules was greater than that of N_2 and CH_4. CO_2 exhibited a high probability of presence within the core region of the cages. The Lennard-Jones (LJ) interaction potential between the cage and gas played a major role in the total interaction energy, with the LJ cage-CO_2 interaction potential being higher than that of N_2 and CH_4. In binary gas mixtures, both the LJ cage-CO_2 interaction and the storage capacity of CO_2 in the core or cage regions exceeded those of N_2 or CH_4. The porous liquid containing B^2:C^4-β showed high selectivity towards CO_2 in both mixtures. Statistical analysis and data fitting confirmed a positive correlation between the selectivity of the cage molecules for CO_2 and the LJ cage-CO_2 interaction potential.

Key words: porous liquid; molecular simulation; organic cage molecule; adsorptive separation

全球的能源供应目前仍主要来源于化石燃料的燃烧,燃烧化石燃料释放大量的N_2和CO_2,导致严重的温室效应,因此高效实现CO_2的分离与捕集,对于减缓工业生产中温室气体的排放意义重

收稿日期:2023-04-08
基金项目:国家自然科学基金(52000084)
作者简介:张 蓉,硕士研究生。Email:2317368474@qq.com
***通信作者**:杨 犁,博士,教授。Email:liyang@wit.edu.cn
引文格式:张蓉,尹志坚,温博演,等. 吸附分离CO_2气体混合物的功能化多孔液体设计[J]. 武汉工程大学学报,2025,47(5):487-496.

大。沼气作为低成本清洁能源，主要成分甲烷燃烧排放的温室气体远低于化石燃料[1-2]，但未精制沼气含体积分数20%~25%的CO_2，既降低燃烧热值，遇水还会生成碳酸腐蚀管道[3]，故需脱除CO_2以优化利用。

纳米孔径材料是近几十年来发展最为迅速的材料之一，具有低密度、高孔隙率和大比表面积，如金属有机框架（metal-organic frameworks，MOFs）[4-5]、共价有机框架（covalent-organic frameworks，COFs）[6-7]和沸石，已经广泛应用于气体分离、气体储存等领域[8-9]。但这些材料应用存在诸多局限性。因此，液体多孔材料的研究和开发逐渐兴起[10-12]。O'Reilly等在2007年首次报道了一种具有永久性空腔结构的"多孔液体"[13]。多孔液体是一种具有流动性和永久性空穴的新型液体材料。液体材料对CO_2的吸附已逐渐成为储存分离技术的主流。多孔有机笼状化合物是由小分子与胺类链接成具有空腔的笼状化合物，但笼状化合物在没有客体分子时孔结构往往不稳定。15-冠醚-5自身具备空腔结构，且在室温下是液体，但冠醚分子形状柔软多变，当内部无客体分子时较容易坍塌，形成多孔液体材料需要满足的条件是：溶质能够溶解在位阻溶剂中，并且位阻溶剂分子无法进入溶质分子的空腔结构，溶解后的溶质分子保持了其稳定的空腔结构且不会坍塌[14]。变压吸附和变温吸附是两种常用的吸附方法。配置吸附过程采用的方法是变温吸附，通过升高温来使吸附剂再生，实现循环利用。研究表明，变温吸附比变压吸附具有能耗低、再生速率高等优点[15]。

分子动力学（molecular dynamics，MD）模拟提供了一种强有力的方法来研究体系动力学。通过设计27个多孔有机笼形成含有15-冠-5溶剂分子的第二类多孔液体，并采用分子动力学模拟方法研究了27种功能化多孔液体对气体混合物的吸附和分离。通过计算有机笼状分子的相互作用势能、笼内气体分子个数和选择性，筛选出性能优良的多孔液体材料，为后续实验提供参考。

1 模拟和方法

1.1 分子建模

2011年，Cooper等提出了"一步法"，设计出多种官能团修饰有机笼型分子顶点的实验方法，合成了一系列杂乱有机笼型分子。根据Cooper等提出的杂乱有机笼型分子的规则[16]，设计了27种以冠醚系列修饰的有机笼型分子，有机笼型分子的6个顶点由12-crown-4、15-crown-5和18-crown-6进行修饰（图1），溶解在15-crown-5溶剂中，形成第二类多孔液体。顶点12-crown-4代号为A，15-crown-5代号为B，18-crown-6代号为C。其中A^4:B^2、A^3:B^3、A^2:B^4、A^4:C^2、A^3:C^3、A^2:C^4、B^4:C^2、B^3:C^3、B^2:C^4存在一对同分异构体，用α与β表示（表1）。27种有机笼型分子的3D模型如图2所示。其中，有机笼型分子的笼腔分为2个区域：第一个区域为距离有机笼型分子质心0.28 nm的核心球状区域，第二个区域为笼腔中除去核心球状区域的分支区域（距离有机笼型分子质心0.28~0.50 nm的区域）。

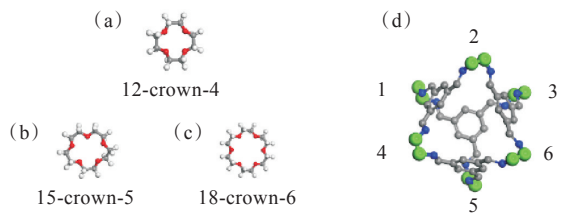

图1（a-c）3种冠醚溶剂的3D模型；（d）无顶点的有机笼型分子3D模型

Fig. 1 (a-c) 3D models of three crown-ether solvents; (d) 3D model of an organic cage molecule without vertices

12-crown-4的沸点为61~70 ℃/(66.661 2 Pa)，密度为1.089 g/mL（25 ℃）；15-crown-5的沸点为93~96 ℃/(66.661 2 Pa)，密度为1.113 g /mL（20 ℃）；15-crown-5的沸点为116 ℃/(29.330 9 Pa)，密度为1.175 g/mL（25 ℃）。根据15-crown-5的物化性质，溶剂在设置温度条件下（400 K）不会沸腾，模拟结果也显示多孔液体中溶剂分子不会蒸发至气相层中，所以模拟是合理的。OPLS-AA力场用于描述有机笼型分子、溶剂[17]。有机笼型分子和溶剂的力场参数列于表2中。CO_2分子采用EPM2力场参数[18]，N_2采用TraPPE力场参数[19]，CH_4采用OPLS-AA力场参数[17]。

在本次工作中，准备了纯气体和混合气体体系。纯气体为CO_2、N_2和CH_4；混合气体体系分为CO_2/N_2和CO_2/CH_4气体混合物，分压比都为1∶1。每个系统中多孔液体由20个有机笼型分子和400个15-crown-5溶剂分子组成。随后在每个模拟盒子中插入60个气体分子（纯CO_2、纯N_2和纯CH_4分别为60个气体分子；CO_2/N_2气体混合物中CO_2为30个，N_2为30个；CO_2/CH_4气体混合物中CO_2为30个，CH_4为30个）。

表1　有机笼型分子六个顶点的官能团分布情况

Tab. 1　Functional group distribution at the six vertices of the organic cage molecules

序号	顶点						笼型分子
	1	2	3	4	5	6	
1	A	A	A	A	A	A	$A^6:0^0$
2	B	B	B	B	B	B	$B^6:0^0$
3	C	C	C	C	C	C	$C^6:0^0$
4	A	A	A	B	A	A	$A^5:B^1$
5	B	A	B	A	A	A	$A^4:B^2$-α
6	A	A	B	B	A	A	$A^4:B^2$-β
7	A	B	A	B	B	A	$A^3:B^3$-α
8	B	B	B	A	A	A	$A^3:B^3$-β
9	A	B	B	B	B	A	$A^2:B^4$-α
10	B	A	B	B	B	A	$A^2:B^4$-β
11	A	B	B	B	B	B	$A^1:B^5$
12	A	A	A	C	A	A	$A^5:C^1$
13	C	A	C	A	A	A	$A^4:C^2$-α
14	A	A	C	C	A	A	$A^4:C^2$-β
15	A	C	A	C	C	A	$A^3:C^3$-α
16	C	C	C	A	A	A	$A^3:C^3$-β
17	A	C	C	C	C	A	$A^2:C^4$-α
18	C	A	C	C	C	A	$A^2:C^4$-β
19	A	C	C	C	C	C	$A^1:C^5$
20	B	B	B	C	B	B	$B^5:C^1$
21	C	B	C	B	B	B	$B^4:C^2$-α
22	B	B	C	C	B	B	$B^4:C^2$-β
23	B	C	B	C	C	B	$B^3:C^3$-α
24	C	C	C	B	B	B	$B^3:C^3$-β
25	B	C	C	C	C	B	$B^2:C^4$-α
26	C	B	C	C	C	B	$B^2:C^4$-β
27	B	C	C	C	C	C	$B^1:C^5$

表2　有机笼型分子和溶剂分子的OPLS-AA力场参数

Tab. 2　OPLS-AA force field parameters for organic cage molecules and solvent molecules

原子类型	原子量	电荷	σ / nm	ε / (kJ/mol)
C!	12.011	0.000	0.355 0	0.293 0
CA	12.011	−0.115	0.355 0	0.293 0
HA	1.008	0.115	0.242 0	0.126 0
CA	12.011	0.246	0.350 0	0.335 0
HA	1.008	0.045	0.250 0	0.209 0
N2	14.007	−0.598	0.325 0	0.711 0
CT	12.011	0.313	0.350 0	0.276 0
HC	1.008	−0.006	0.250 0	0.126 0
CT	12.011	0.140	0.350 0	0.276 0
OS	15.999	−0.400	0.290 0	0.586 0
HC	1.008	0.030	0.250 0	0.126 0

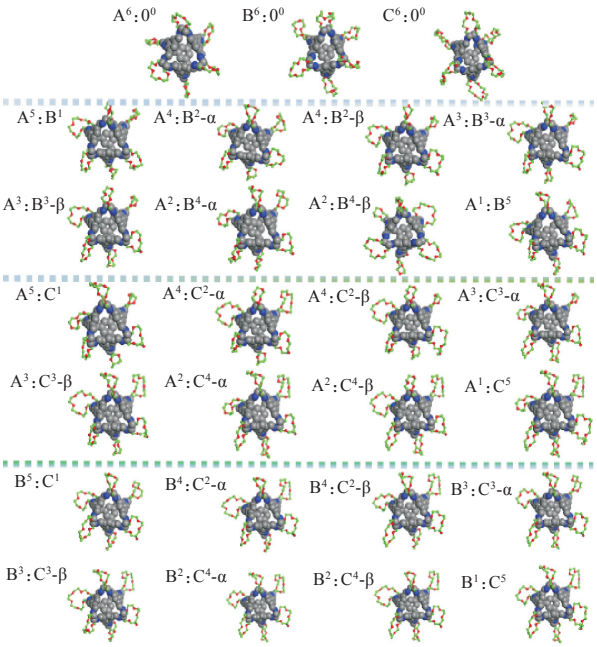

图2　27种有机笼型分子的3D模型

Fig. 2　3D models of the 27 organic cage molecules

1.2　模拟方法

分子动力学模拟在等温等压系综下进行，采用GROMACS软件包进行计算。通过Nose-Hoover恒温器保持温度，使用Parrinello-Rahman法控制压力[20]。模拟温度为400 K，模拟压力为100 kPa。采用蛙跳Verlet算法求解周期性边界条件下的经典牛顿运动方程。模拟的时间步长为1 fs。Lennard-Jones势能使用switch方法计算，其截断半径为1.1 nm。静电相互作用采用粒子网格Ewald(particle-mesh ewald，PME)方法进行计算，其截断半径为1.1 nm。以线性约束求解器(linear constraint solver，LINCS)算法限制氢键[21]。

在插入气体分子前，多孔液体进行2.0 ns的平衡。插入气体分子后，分为3个运行阶段：第一阶段进行0.5 ns的预处理，第二阶段为5.0 ns的平衡运行，第三阶段为5.0 ns的生产运行。第三阶段为取样阶段，用于模拟结果的统计。

1.3　吸附剂评价标准

扩散系数由Einstein关系式计算[22-23]：

$$D_S = \lim_{x \to \infty} \frac{1}{6t}\left[\frac{1}{N}\sum_{k=1}^{N}\left|r_k(t) - r_k(0)\right|^2\right]$$

其中，r是分子的位置，t是时间。扩散系数是通过均方位移(mean square displacement，MSD)的斜率拟合。

选择性是用来评估多孔液体在CO_2分离过程中的适用性[23-24]：

$$\alpha_{12}^{\ ads} = \left(N_1^{\ ads}/N_2^{\ ads}\right)\left(y_2/y_1\right)$$

其中N是吸附数密度(nm^{-3}),y是气相层中的气体的摩尔分数。下标1和2分别表示强吸附组分(CO_2)和弱吸附组分(N_2或者CH_4)。上标"ads"表示吸附条件。

2 结果讨论

2.1 验证力场参数

为了进一步验证本章所用力场参数的准确性,计算了在400 K和100 kPa条件下,纯CO_2、N_2和CH_4在含$B^6:0^0$的多孔液体中的吸附。模拟结果显示,$B^6:0^0$与每个CO_2、N_2和CH_4分子之间的LJ势能值分别为16.08、8.09和10.75 kJ/mol。Qiao等的工作中$B^6:0^0$与每个CO_2、N_2和CH_4之间的LJ势能值分别为21.80、12.95和17.02 kJ/mol[25]。同时,$B^6:0^0$周围气体分子的数量,也与Qiao等的工作基本吻合,如图3所示。最后,为了验证纯溶剂的力场,进行了纯溶剂的模拟,经过计算,纯溶剂的密度为1.076 g/cm³,与文献值1.113 g/cm³非常相近。综上所述,本工作使用的力场是合理的。

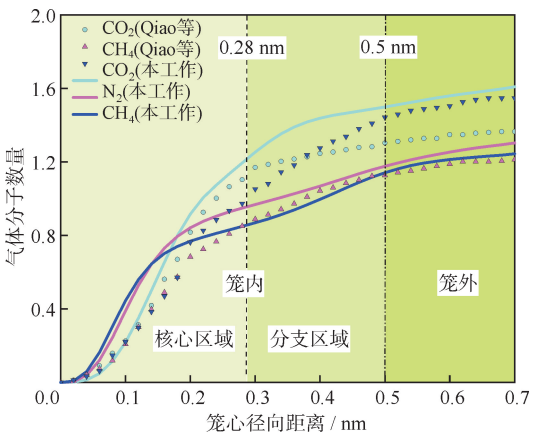

图3 纯气体在$B^6:0^0$分子内部和周围的分布情况(在400 K和100 kPa下)

Fig. 3 Distribution of pure gas inside and around the $B^6:0^0$ molecule (at 400 K and 100 kPa)

2.2 有机笼型分子与气体的相互作用

为了探讨所选用的3种不同的官能团对气体分子的作用效果,先论述$A^6:0^0$、$B^6:0^0$和$C^6:0^0$这3个顶点相同的有机笼型分子与气体分子之间的相互作用。图4展示了$A^6:0^0$、$B^6:0^0$和$C^6:0^0$分别与每个气体分子的静电相互作用势能、LJ势能和总相互作用势能。可以看到,含有12-crown-4官能团的$A^6:0^0$对CO_2和N_2的总相互作用势能要大于$B^6:0^0$和$C^6:0^0$。对于CO_2,随着顶点官能团逐渐从12-crown-4变为18-crown-6,有机笼型分子与CO_2的总相互作用势能也随之降低,这说明12-crown-4官能团对于CO_2有良好的作用力。同时从图4(h)中可知,12-crown-4官能团对N_2也有良好的作用力。但18-crown-6官能团对于CH_4具有良好的作用力[图4(i)]。

图5展示了27种有机笼型分子分别与每个气体分子的静电相互作用势能、LJ势能和总相互作用势能。由图可知,27种有机笼型分子与每个CO_2之间的静电相互作用势能值在1.40~1.76 kJ/mol之间,与每个CO_2的LJ势能值在14.86~17.22 kJ/mol之间;27种有机笼型分子与每个N_2的静电相互作用势能值在0.05~0.11 kJ/mol之间,与每个N_2的LJ势能值在6.74~8.83 kJ/mol之间;27种有机笼型分子与每个CH_4的静电相互作用势能值在0.12~0.18 kJ/mol之间,与每个CH_4的LJ势能值在10.71~12.72 kJ/mol之间。将上述的势能值进行比较可以发现,有机笼型分子和3种气体分子之间的静电相互作用势能相比于LJ势能在数值上非常小,对总相互作用势能的贡献甚微,因此有机笼型分子与气体分子主要的相互作用力来源于LJ势能。同时可以看到所有的有机笼型分子与CO_2的静电、LJ势能都要大于N_2和CH_4,并呈现$CO_2 > CH_4 > N_2$的势能大小顺序。

由上述讨论可知,有机笼型分子与每个气体分子的LJ势能是总相互作用势能的主要贡献,因此图6展示了有机笼型分子与每个气体分子的LJ势能。总体上,27种有机笼型分子对3种气体分子的LJ势能的大小顺序为$CO_2 > CH_4 > N_2$。与CO_2的LJ势能值排名前五的有机笼型分子分别为$A^6:0^0$、$A^2:B^4$-β、$B^2:C^4$-α、$B^4:C^2$-α、$B^4:C^2$-β,数值分别为17.22、16.68、16.65、16.64、16.57 kJ/mol;与N_2的LJ势能值排名前五的有机笼型分子分别为$A^2:C^4$-α、$A^2:B^4$-β、$A^6:0^0$、$A^3:B^3$-α、$A^4:C^2$-β,数值分别为8.83、8.81、8.78、8.77、8.63 kJ/mol;与CH_4的LJ势能值排名前五的有机笼型分子分别为$A^2:C^4$-β、$C^6:0^0$、$A^3:C^3$-α、$A^1:B^5$、$A^4:C^2$-α。数值分别为12.72、12.58、12.07、12.01、11.97 kJ/mol。由上述数据可发现,对于3种气体分子与有机笼型分子之间的LJ势能,排名前五的有机笼型分子都不相同,这说明了每种有机笼型分子对不同气体分子的作用效果都不同,因此需要根据吸附气体的种类选择具体的材料。与此同时,研究还发现将有机笼型分子的顶点官能团进行杂乱排列后,杂乱的有机笼型分子与气体分子之间的相互作用要优于顶

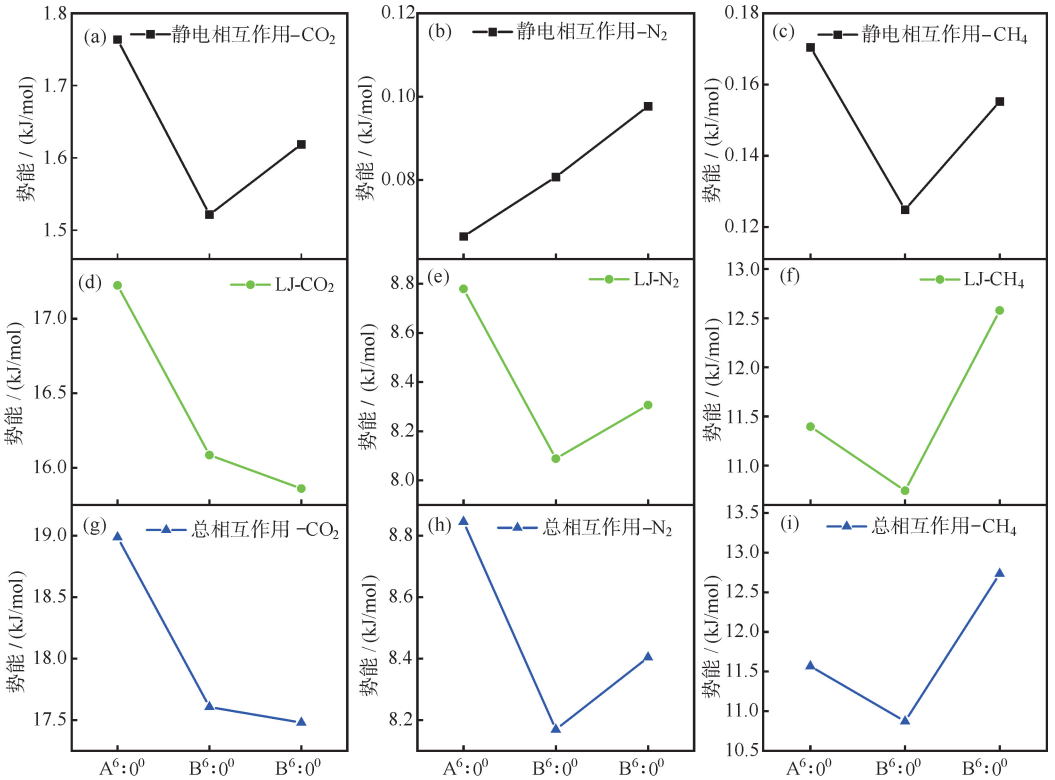

图4　$A^6:0^0$、$B^6:0^0$和$C^6:0^0$分别与每个气体分子的静电相互作用势能、LJ势能和总相互作用势能（在400 K和100 kPa下）

Fig. 4　Electrostatic, LJ and total interaction potential of $A^6:0^0$, $B^6:0^0$, $C^6:0^0$ with each gas molecule (at 400 K and 100 kPa)

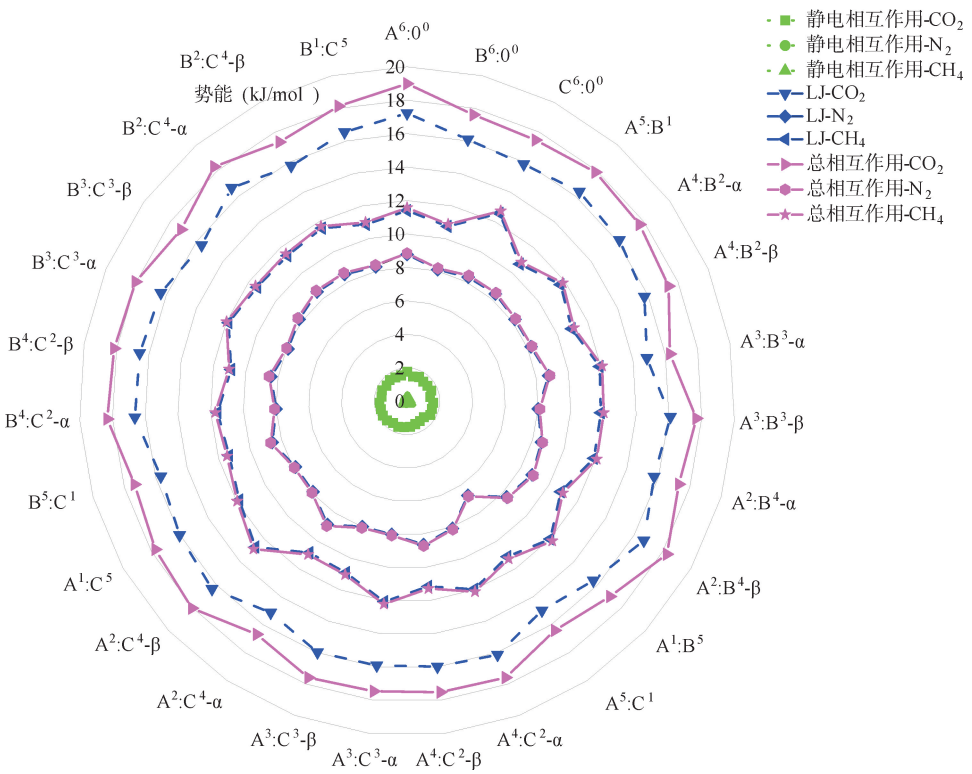

图5　27种有机笼型分子分别与每个气体分子的静电相互作用势能、LJ势能和总相互作用势能（在400 K和100 kPa下）

Fig. 5　Electrostatic, LJ, and total interaction potentials of the 27 organic cage molecules with each gas molecule (at 400 K and 100 kPa)

点相同的有机笼型分子的相互作用。

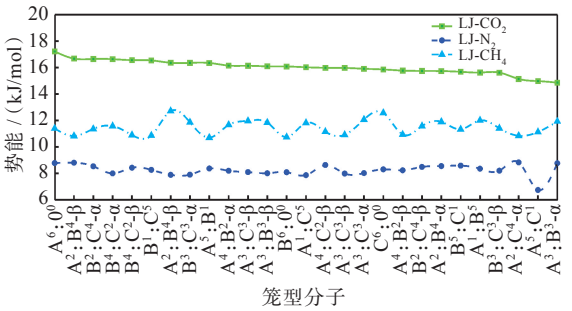

图6 27种有机笼型分子分别与每个气体分子的LJ势能（在400 K和100 kPa下）

Fig. 6 LJ interaction potential of 27 organic cage molecules with each gas molecule (at 400 K and 100 kPa)

图7展示了$A^6:0^0$、$B^6:0^0$、$C^6:0^0$与CO_2/N_2二元气体混合物中气体分子之间的相互作用势能。由图7可知，随着12-crown-4官能团逐渐增大至18-crown-6，有机笼型分子与CO_2的静电相互作用势能、LJ势能逐渐降低。但对N_2，$C^6:0^0$与N_2的静电相互作用势能、LJ势能最大。

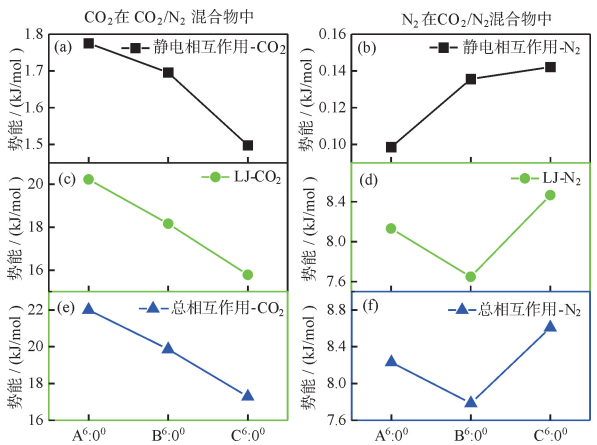

图7 在CO_2/N_2二元气体混合物中，$A^6:0^0$、$B^6:0^0$和$C^6:0^0$分别与每个气体分子的静电相互作用势能、LJ势能和总相互作用势能（在400 K和100 kPa下）

Fig. 7 Electrostatic, LJ, and total interaction potentials of $A^6:0^0$, $B^6:0^0$, $C^6:0^0$ with each gas molecule in a CO_2/N_2 binary gas mixture (at 400 K and 100 kPa)

图8展示了$A^6:0^0$、$B^6:0^0$、$C^6:0^0$与CO_2/CH_4二元气体混合物中气体分子之间的相互作用势能。对于CO_2，$C^6:0^0$与CO_2之间的静电相互作用势能、LJ势能都最小，$B^6:0^0$与CO_2之间的静电相互作用势能、LJ势能最大；反观CH_4，$B^6:0^0$与CH_4之间的总相互作用势能最小，$C^6:0^0$对CH_4的总相互作用势能最大。所以在3个顶点相同的有机笼型分子中，对于CO_2/N_2系统，$A^6:0^0$对CO_2作用力最大；对于CO_2/CH_4系统，$C^6:0^0$对CO_2的作用力最大。

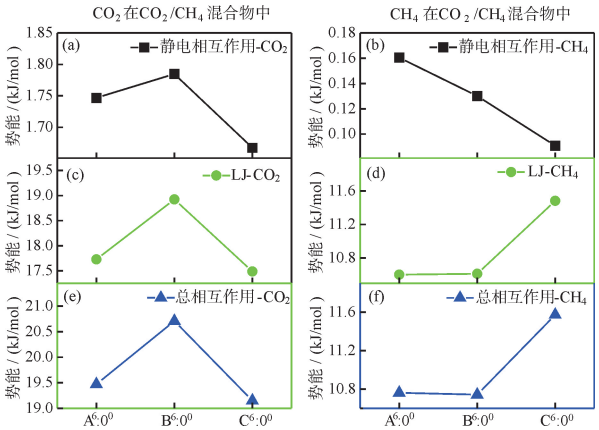

图8 在CO_2/CH_4二元气体混合物中，$A^6:0^0$、$B^6:0^0$和$C^6:0^0$分别与每个气体分子的静电相互作用势能、LJ势能和总相互作用势能（在400 K和100 kPa下）

Fig. 8 lectrostatic, LJ, and total interaction potentials of $A^6:0^0$, $B^6:0^0$, $C^6:0^0$ with each gas molecule in a CO_2/CH_4 binary gas mixture (at 400 K and 100 kPa)

在纯气体中，CO_2、N_2和CH_4的静电相互作用势能明显低于LJ势能，对总相互作用势能几乎没有影响。同样，观察气体混合物中有机笼型分子与各组分气体的静电相互作用势能，发现数值依旧很小，因此在此不展示静电相互作用势能。在图9中可以看到，在CO_2/N_2系统中，有机笼型分子与CO_2的LJ势能要远大于N_2；在CO_2/CH_4系统中，有机笼型分子与CO_2的LJ势能要大于CH_4。当有机笼型分子与CO_2的LJ势能逐渐降低时，有机笼型分子与N_2的LJ势能有上升的趋势；在CO_2/CH_4系统中也有近乎相同的趋势。这说明了有机笼型分子对CO_2相互作用力越高，有机笼型分子对混合气体中另外的N_2或CH_4就越低。

2.3 气体在有机笼型分子周围的分布

以有机笼型分子上12个N原子形成的质心作为中心，绘制了纯CO_2、纯N_2和纯CH_4在27种有机笼型分子内部和周围的分布图[图10(a、b、c)]。通过分析图10可以发现，CO_2在距离有机笼型分子质心0.28 nm的核心球状区域中数量持续增加，并且增幅没有明显下降；但是N_2和CH_4在距离有机笼型分子质心0.16~0.17 nm处增幅明显下降。反观有机笼型分子的分支区域(距离有机笼型分子质心0.28~0.50 nm的区域)，N_2和CH_4在该区域中增幅明显增加，但是CO_2的增幅明显下降。这些现象说明了CO_2在核心区域出现的概率非常大，而N_2和CH_4在分支区域中也会有一定数量的存在。在距离有机笼型分子质心大于0.50 nm的区域，3种气体分子的增幅都明显下降，这说明了对有机笼型分子的区域划分合理，并且与Qiao等

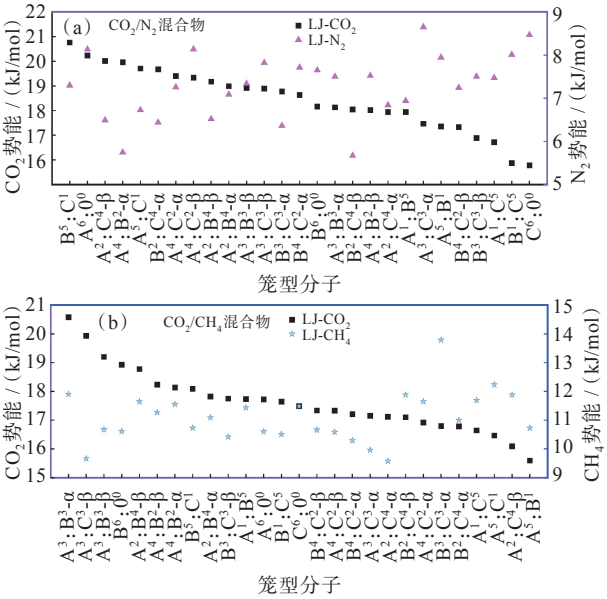

图 9　在 (a)CO_2/N_2 和 (b) CO_2/CH_4 二元气体混合物中，27 种有机笼型分子分别与每个气体分子的 LJ 势能（在 400 K 和 100 kPa 下）

Fig. 9　LJ interaction potential of the 27 organic cage molecules with each gas molecule in (a) CO_2/N_2 and (b) CO_2/CH_4 binary gas mixtures (at 400 K and 100 kPa)

的工作相符[25]。这些现象说明了通过改变有机笼型分子的顶点官能团并不会影响气体分子在有机笼型分子周围的分布规律，仅能影响气体分子数量的多少。

图 11(a)展示了在 400 K 和 100 kPa 下，CO_2/N_2 系统中 CO_2 在 27 种有机笼型分子内部和周围的数量分布情况。CO_2 在 27 种有机笼型分子周围的分布规律几乎一致，这说明了更换有机笼型分子 6 个顶点的官能团仅影响存储的数量，并不会影响气体分子的存储规律。CO_2 的数量随着距离有机笼型分子质心距离的增大而持续增加。CO_2 在有机笼型分子的核心球状区域中数量增速较快；当距离有机笼型分子质心的距离大于 0.28 nm 时增速逐渐减小。这些现象说明了 CO_2 主要集中在有机笼型分子的核心球状区域，在分支区域并没有太多 CO_2 气体的存在。相比于纯 CO_2 在有机笼型分子周围的分布[图 10(a)]，混合气体中的 CO_2 在有机笼型分子的周围数量要少，并且距离有机笼型分子质心的距离大于 0.28 nm 时，增速要比纯气体的增速要小，这是因为气体混合物存在竞争吸附关系。

图 11(b)展示了 CO_2/N_2 系统中 N_2 在 27 种有机笼型分子内部和周围的分布情况。从图 11(b)中可以发现 N_2 的数量随着距离有机笼型分子质心距离的增大而平缓地增加，并没有异常的增速；这与纯 N_2 气体在有机笼型分子周围的吸附趋势略有不符，说明竞争吸附影响了 N_2 分子。同时，N_2 在有机笼型分子周围的数量相比于纯 N_2 显著减少，这说明了在气体混合物中有机笼型分子偏向于吸附 CO_2 分子。

图 12(a)展示了 CO_2/CH_4 系统中 CO_2 在 27 种有机笼型分子内部和周围的数量分布情况，呈现

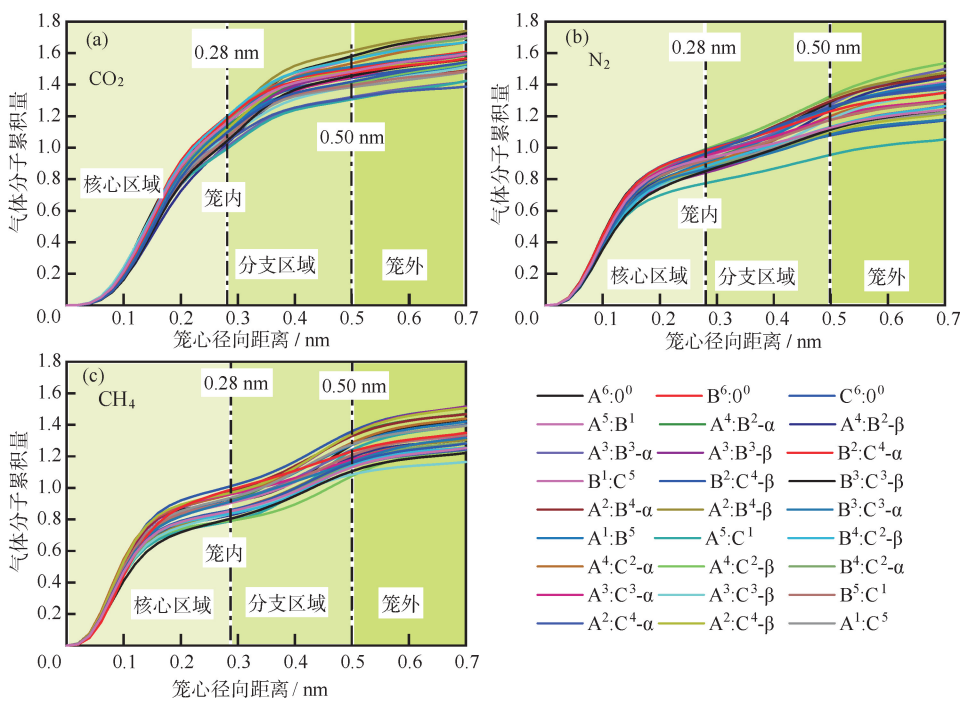

图 10　纯 CO_2、N_2 和 CH_4 在 27 种有机笼型分子内部和周围的分布情况（在 400 K 和 100 kPa 下）

Fig. 10　Distribution of pure CO_2, N_2 and CH_4 inside and around the 27 organic cage molecules (at 400 K and 100 kPa)

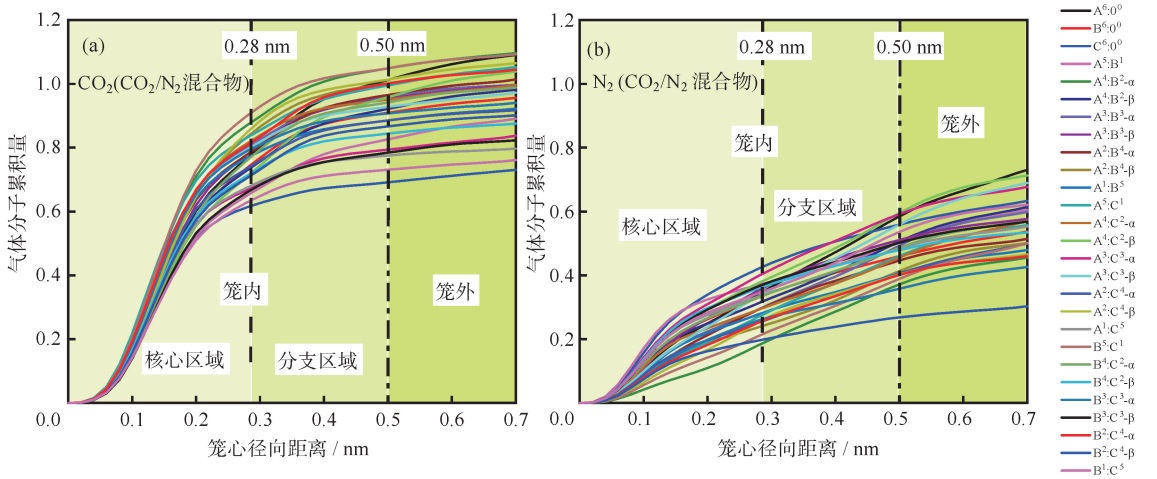

图11 CO_2/N_2系统中(a) CO_2和(b) N_2在27种有机笼型分子内部和周围的分布情况(在400 K和100 kPa下)

Fig. 11 Distribution of (a) CO_2 and (b) N_2 inside and around the 27 organic cage moleculesin CO_2/N_2 system (at 400 K and 100 kPa)

的现象规律几乎与CO_2/N_2体系相似。图12(b)展示了CO_2/CH_4系统中CH_4在27种有机笼型分子内部和周围的数量分布情况,呈现的CH_4分布趋势基本与纯CH_4在有机笼型分子周围的趋势一致,只是数量相对于纯CH_4要少。这是因为CO_2/CH_4系统中CH_4气体分子的数量是纯CH_4的一半,第二点原因是气体混合物存在竞争吸附的影响,有机笼型分子对CO_2的吸附效果更强,导致了有机笼型分子周围CH_4数量的减少。通过讨论上述气体混合物中气体分子在27种有机笼型分子内部和周围的数量分布情况,可以得出,有机笼型分子对CO_2/N_2和CO_2/CH_4气体混合物中的CO_2吸附数量都要大于N_2和CH_4。这说明使用有机笼型分子对从气体混合物中分离CO_2是有效的。

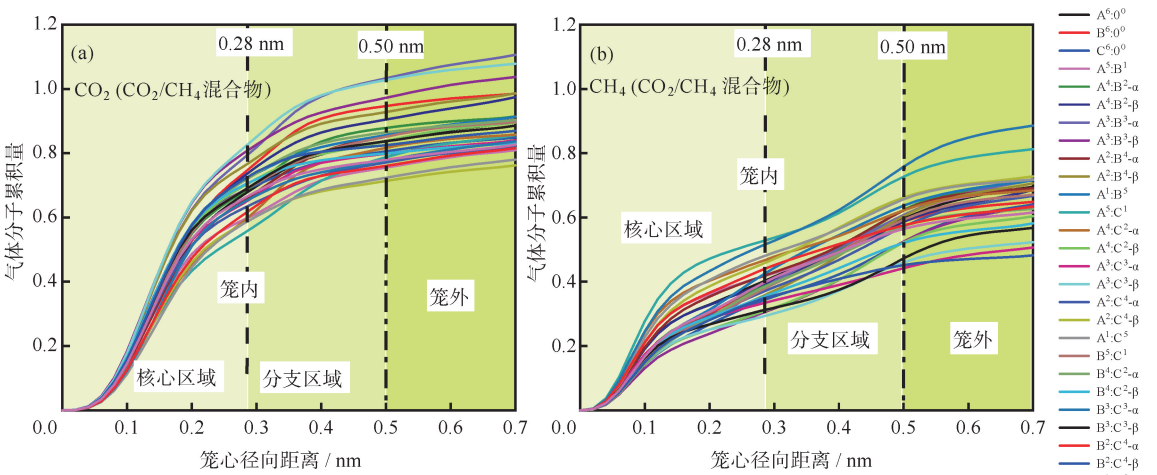

图12 CO_2/CH_4系统中(a) CO_2和(b) CH_4在27种有机笼型分子内部和周围的分布情况(在400 K和100 kPa下)

Fig. 12 Distribution of (a) CO_2 and (b) CH_4 inside and around the 27 organic cage molecules in CO_2/CH_4 system (at 400 K and 100 kPa)

2.4 混合气体中CO_2的选择性

图13展示了$A^6:0^0$、$B^6:0^0$、$C^6:0^0$对气体混合物中CO_2的选择性。对于CO_2/N_2系统,在核心球状区域中,$A^6:0^0$的选择性最高,在笼型区域中,$B^6:0^0$的选择性最高;对于CO_2/CH_4系统,在核心球状区域中,$C^6:0^0$的选择性最高,笼型区域中$B^6:0^0$的选择性最高。

图13(a,b)显示,在核心球状区域,随着顶点官能团逐渐变大,有机笼型分子对CO_2/N_2混合气体中CO_2的选择性越来越低;但有机笼型分子对于CO_2/CH_4混合气体中CO_2的选择性却越来越高。这是因为CO_2/N_2混合气体中CO_2在核心球状区域存储的数量随着顶点官能团的逐渐变大而逐渐减小,而N_2的数量逐渐增大,导致了选择性下降;但对于CO_2/CH_4混合气体,CO_2在核心球状区域的数量没有明显波动,而CH_4的数量有所降低,这导致

了选择性上升。

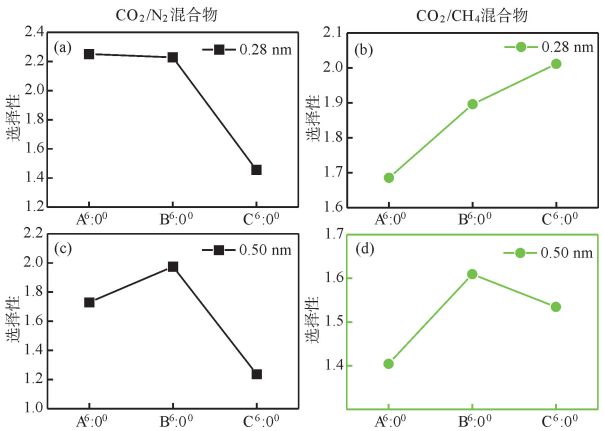

图 13　含 $A^6:0^0$、$B^6:0^0$、$C^6:0^0$ 的多孔液体中核心球状区域（0.28 nm）和笼型区域（0.5 nm）分别对 CO_2/N_2 和 CO_2/CH_4 系统中 CO_2 的选择性（在 400 K 和 100 kPa 下）

Fig. 13　Selectivity for CO_2 in the core spherical region (0.28 nm) and the cage region (0.5 nm) in porous liquids containing $A^6:0^0$, $B^6:0^0$, $C^6:0^0$ for CO_2/N_2 and CO_2/CH_4 systems (at 400 K and 100 kPa)

图 14 展示了 27 种有机笼型分子的核心球状区域和笼型区域对 CO_2 的选择性。由图 14 可知，CO_2/N_2 系统中的 CO_2 的选择性要高于 CO_2/CH_4 系统，且核心球状区域对 CO_2 的选择性要大于笼型区域的选择性。这说明了有机笼型分子分支区域

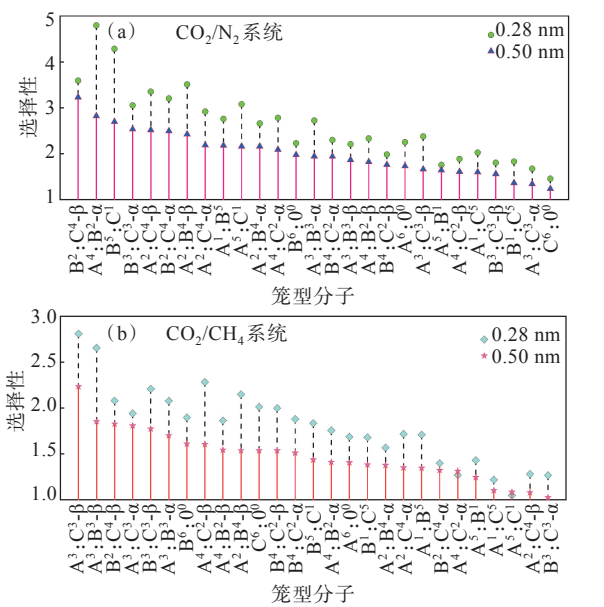

图 14　27 种有机笼型分子中核心球状（0.28 nm）和笼型区域（0.5 nm）分别对（a）CO_2/N_2 和（b）CO_2/CH_4 系统中 CO_2 的选择性（在 400 K 和 100 kPa 下）

Fig. 14　Selectivity for CO_2 in (a) CO_2/N_2 and (b) CO_2/CH_4 systems within the core spherical region (0.28 nm) and the cage region (0.5 nm) of the 27 organic cage molecules (at 400 K and 100 kPa)

中气体的存储会影响整个笼腔的选择性。在 CO_2/N_2 系统中，笼型区域对 CO_2 选择性排名前五的有机笼型分子为 $B^2:C^4$-β、$A^4:B^2$-α、$B^5:C^1$、$B^3:C^3$-α 和 $A^2:C^4$-β。在 CO_2/CH_4 系统中，笼型区域对 CO_2 选择性排名前五的是 $A^3:C^3$-β、$A^3:B^3$-β、$B^2:C^4$-β、$A^3:C^3$-α、$B^3:C^3$-β。将这些有机笼型分子进行对比整合后，可以发现 $B^2:C^4$-β 对 CO_2/N_2 和 CO_2/CH_4 系统中 CO_2 的选择性表现都较好，因此该含 $B^2:C^4$-β 的多孔液体可以作为 CO_2/N_2 和 CO_2/CH_4 气体混合物分离的首选材料。

3　结　论

采用分子动力学模拟研究了 27 种多孔液体对于纯气体的吸附以及对 CO_2/N_2 与 CO_2/CH_4 二元气体混合物的吸附分离。对于纯气体的吸附，CO_2 在 27 种有机笼型分子内部和周围的数量要大于 N_2 和 CH_4。CO_2 在有机笼型分子的核心球状区域出现的概率非常大，在分支区域出现的概率有所降低；但 N_2 和 CH_4 分子在分支区域存储的概率要大于 CO_2。有机笼型分子与气体分子的 LJ 势能占总相互作用势能的主体部分。有机笼型分子与 CO_2 的 LJ 势能要大于 N_2 和 CH_4。对于 CO_2/N_2 和 CO_2/CH_4 二元气体混合物，有机笼型分子对 CO_2 的 LJ 势能、核心球状区域和笼型区域的存储量都要大于 N_2 和 CH_4。通过计算选择性，发现含 $B^2:C^4$-β 的多孔液体对两种气体混合物中 CO_2 的选择性都较好。经过统计分析和数据拟合发现有机笼型分子对 CO_2 的选择性与 LJ 势能呈正相关，LJ 势能越大，有机笼型分子对 CO_2 的选择性越大。综上，具有杂乱顶点官能团的有机笼型分子相比于顶点相同的有机笼型分子在某些方面的表现要更好。

参考文献

[1]　吴进军，朱峰，余响林，等. 氧化石墨炔的制备及光催化氧化脱硫研究[J]. 武汉工程大学学报，2022，44（4）：384-389.

[2]　WEILAND P. Biogas production: current state and perspectives [J]. Applied Microbiology and Biotechnology, 2010, 85(4): 849-860.

[3]　VENNA S R, CARREON M A. Amino-functionalized SAPO-34 membranes for CO_2/CH_4 and CO_2/N_2 separation [J]. Langmuir, 2011, 27(6): 2888-2894.

[4]　CHEETHAM A K, FéREY G, LOISEAU T. Open-framework inorganic materials [J]. Angewandte Chemie International Edition, 1999, 38(22): 3268-3292.

[5] 张曼琳，胡顺龙，刘荣荣，等. 两种新MOFs的合成、表征及光催化性质[J]. 武汉工程大学学报，2021，43(5)：481-486，495.

[6] CÔTÉ A P，BENIN A I，OCKWIG N W，et al. Porous，crystalline，covalent organic frameworks [J]. Science，2005，310(5751)：1166-1170.

[7] COTE A P，EL-KADERI H M，FURUKAWA H，et al. Reticular synthesis of microporous and mesoporous 2D covalent organic frameworks [J]. Journal of the American Chemical Society，2007，129(43)：12914-12915.

[8] SZOSTAK R. Molecular sieves：principles of synthesis and identification [M]. Dordrecht：Springer Netherlands，1989 .

[9] ZHOU H C，LONG J R，YAGHI O M. Introduction to metal-organic frameworks [J]. Chemical Reviews，2012，112(2)：673-674.

[10] BRUTSCHY M，SCHNEIDER M W，MASTALERZ M，et al. Porous organic cage compounds as highly potent affinity materials for sensing by quartz crystal microbalances [J]. Advanced Materials，2012，24(45)：6049-6052.

[11] GIRI N，DAVIDSON C E，MELAUGH G，et al. Alkylated organic cages：from porous crystals to neat liquids [J]. Chemical Science，2012，3(6)：2153-2157.

[12] MELAUGH G，GIRI N，DAVIDSON C E，et al. Designing and understanding permanent microporosity in liquids [J]. Physical Chemistry Chemical Physics，2014，16(20)：9422-9431.

[13] O'REILLY N，GIRI N，JAMES S L. Porous liquids [J]. Chemistry-A European Journal，2007，13(11)：3020-3025.

[14] YIN Z J，CHEN H Y，YANG L，et al. Investigations of CO_2 capture from gas mixtures using porous liquids [J]. Langmuir，2021，37(3)：1255-1266.

[15] RIEMER P W F，WEBSTER I C，ORMEROD W G，et al. Results and full fuel cycle study plans from the IEA greenhouse gas research and development programme [J]. Fuel，1994，73(7)：1151-1158.

[16] JIANG S，JONES J T A，HASELL T，et al. Porous organic molecular solids by dynamic covalent scrambling [J]. Nature Communications，2011，2：207.

[17] JORGENSEN W L，MAXWELL D S，TIRADO-RIVES J. Development and testing of the OPLS all-atom force field on conformational energetics and properties of organic liquids [J]. Journal of the American Chemical Society，1996，118(45)：11225-11236.

[18] HARRIS J G，YUNG K H. Carbon dioxide's liquid-vapor coexistence curve and critical properties as predicted by a simple molecular model [J]. The Journal of Physical Chemistry，1995，99(31)：12021-12024.

[19] POTOFF J J，SIEPMANN J I. Vapor-liquid equilibria of mixtures containing alkanes，carbon dioxide，and nitrogen [J]. AIChE Journal，2001，47(7)：1676-1682.

[20] PARRINELLO M，RAHMAN A. Polymorphic transitions in single crystals：a new molecular dynamics method [J]. Journal of Applied Physics，1981，52(12)：7182-7190.

[21] HESS B，BEKKER H，BERENDSEN H J，et al. Lincs：A linear constraint solver for molecular simulations [J]. Journal of Computational Chemistry，1997，18(12)：1463-1472.

[22] HIGASHI H，TAMURA K. Calculation of diffusion coefficient for supercritical carbon dioxide and carbon dioxide+naphthalene system by molecular dynamics simulation using epm2 model [J]. Molecular Simulation，2010，36(10)：772-777.

[23] ZHOU X M，YU Y Y，CHEN H Y，et al. Porous material screening and evaluation for deep desulfurization of dry air [J]. Langmuir，2020，36(11)：2775-2785.

[24] BAE Y S，SNURR R Q. Development and evaluation of porous materials for carbon dioxide separation and capture [J]. Angewandte Chemie International Edition，2011，50(49)：11586-11596.

[25] ZHANG F，YANG F C，HUANG J S，et al. Thermodynamics and kinetics of gas storage in porous liquids [J]. Journal of Physical Chemistry B，2016，120(29)：7195-7200.

本文编辑：张 瑞