

文章编号: 2095—0411 (2012) 02—0088—05

分子动力学模拟几种生物柴油模拟系统的冷滤点^{*}

王共元, 周 勋, 万 霞, 殷开梁

(常州大学 化学化工学院计算中心, 江苏 常州 213164)

摘要: 为研究生物柴油的低温流动性, 构建了 6 种用于模拟常见植物油生物柴油的含 21 条链和 4 种十八酸甲酯的模型。利用正则系综和 COMPASS 力场, 对模型进行了不同温度下的分子动力学研究。计算了不同温度下模拟系统的热容和碳原子自扩散系数, 得到两者随温度显著变化的区间交集。模拟发现, 该交集和系统的冷滤点几乎一致, 证明了本模拟模型和方法的可行性。对冷滤点前后系统的微观结构变化进行了观察, 发现当温度降至冷滤点以下时, 分子链趋于伸展, 且局部排列更为有序, 这与冷滤点的定义及热力学的熵原理是一致的。

关键词: 分子动力学; 模拟生物柴油系统; 冷滤点; 微观结构

中图分类号: O 641.3

文献标识码: A

Molecular Dynamics Simulation on Cold Filter Plugging Point (CFPP) of Several Modeled Biodiesel Systems

WANG Gong-yuan, ZHOU Xun, WAN Xia, YIN Kai-liang

(Computer Center of School of Chemistry and Chemical Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

Abstract: Six models of common vegetable oil biodiesel were constructed. Each contains 21 chains and four kinds of methyl octadecanate to study their low temperature fluidity. Molecular dynamics (MD) simulation was carried out at different temperatures in NVT ensemble and by COMPASS force field. Heat capacities and self-diffusion constants of each system at different temperatures were calculated, and the interval intersection of both significant changes with the simulation temperature was then achieved. It was found that the intersection of each system was consistent with its Cold Filter Plugging Point (CFPP), which proved that the model and method mentioned here is feasible for the entitled study. The investigation on the microstructures of different temperatures before and after CFPP revealed that when the temperature drops to the CFPP below, molecular chains tend to be coordinated and extended, and local arrangement is more orderly, which is consistent with the definition of the CFPP and the fundamental of entropy-decrease.

Key words: Molecular dynamics (MD); simulation system of biological diesel; CFPP; the microstructures

生物柴油几乎不含硫和芳烃, 十六烷值高, 是一种典型的“绿色可再生能源”。积极发展生物柴

^{*} 收稿日期: 2011—11—13

作者简介: 王共元 (1977—), 男, 江西余干人, 硕士生; 通讯联系人: 殷开梁。

油产业，对于弥补快速扩大的国内石油供需缺口，实现经济、清洁、可持续的能源发展意义重大。遗憾的是，生物柴油较差的低温流动性限制了其广泛的开发利用。生物柴油是由多种脂肪酸甲酯组成的一种复杂体系，其低温流动性能主要取决于其构成成分^[1]。目前，国内外对生物柴油的研究主要集中在生产工艺的优化和技术开发方面^[2]，而从生物柴油的组成、组分结构以及降凝剂性质出发研究改进其低温流动性的研究报道并不多见。本分子模拟课题组在之前对柴油分子系统凝固过程及降凝剂降凝机理研究取得较好结果的基础上，近年来开展了生物柴油分子系统凝固过程的分子动力学研究，取得了一些进展。本文对 6 种模拟生物柴油系统的凝固过程分子模拟研究的初步结果进行了报道，探讨了降温过程中分子微观结构的变化与生物柴油低温流动性间的关系，期望能为预测和改善生物柴油的低温流动性提供一定的理论依据。

1 模拟体系及方法

表 1 6 种常见植物油生物柴油的摩尔分数组成以及本模拟模型所采用的十八酸甲酯分子数

Table 1 Components of six biodiesels and corresponding numbers of octadecanoic acid methyl esters used in this modelled work

生物柴油	硬脂酸甲酯	油酸甲酯	亚油酸甲酯	亚麻酸甲酯	其他
菜籽油	3.51 (1)	40.33 (11)	25.25 (7)	7.38 (2)	23.53 (0)
玉米油	3.45 (1)	33.20 (9)	45.84 (11)	1.23 (0)	16.28 (0)
大豆油	5.50 (1)	28.56 (7)	42.95 (11)	7.74 (2)	15.25 (0)
棉籽油	5.71 (2)	38.87 (11)	23.32 (8)	1.78 (0)	30.32 (0)
棕榈油	6.40 (2)	42.13 (13)	18.20 (6)	1.59 (0)	31.68 (0)
花生油	5.17 (1)	38.87 (11)	32.09 (9)	0.11 (0)	23.76 (0)

说明：表中括号中的数字为模拟采用十八酸甲酯的分子数。

燃油的低温流动性可以用冷滤点（Cold Filter plugging Point, CFPP）、倾点和凝点（Solidification Point, SP）来表征，一般冷滤点较高，而倾点和凝点较低。在实际使用中，冷滤点因与燃油实际允许使用温度有着很好的对应关系而更具实际指导意义。GB/T20828—2007 中规定，我国柴油机燃料调和用生物柴油的低温流动性用冷滤点来衡量。CFPP 越低，生物柴油的低温流动性越好。而凝点则对应着系统完全丧失流动性。表 2 列出了巫森鑫^[4]利用上海彭浦 BLY—10A 型低温性能测试仪测定的所选 6 种常见生物柴油的冷滤点和凝点。

表 2 6 种常见植物油生物柴油的冷滤点和凝点

Table 2 The CFPPs and SPs of six kinds of common biodiesel

生物柴油	菜籽油	玉米油	大豆油	棉籽油	棕榈油	花生油
CFPP/℃	—7	—3	—1	2	8	13
SP/℃	—16	—4	—2	2	8	10

1.1 模拟体系

生物柴油的低温流动性与其组成、组分结构密切相关^[3]，实验结果表明，生物柴油的冷滤点与生物柴油中的硬脂酸甲酯的含量关系最为密切。单种生物柴油分子系统的低温流动性普遍较差，而常见各种植物油、动物油脂的低温流动性则相对较好。据此，可以通过多种分子复配，改变生物柴油的组成，进而达到有效地改善生物柴油低温流动性能的目的。本工作先以 6 种常见的植物油生物柴油作为研究对象，通过建模构建了 6 种相应的复配生物柴油液态模拟模型（表 1，巫森鑫^[4]采用气相色谱法测定了多种生物柴油的组成，其主要成分大多都是棕榈酸甲酯、硬脂酸甲酯、油酸甲酯、亚油酸甲酯、亚麻酸甲酯。其中棕榈酸甲酯为十六酸甲酯，其余为十八酸甲酯。为研究方便起见，组成成分暂时只考虑 4 种十八酸甲酯），然后再根据所得规律进行自行复配建模，通过对其凝固过程进行分子动力学模拟研究，希望能获得较佳的复配结果。

1.2 计算方法

利用 Material Studio 4.4 软件中的 Amorphous Cell 模块对上述 6 种体系进行分子动力学模拟实验。模拟所用脂肪酸甲酯链总数目为 21（由于分子动力学模拟计算容量有限，耗时长，超过 3 000 原子需时几天，但原子数目越少，计算结果准确性不高，所以模拟总链数选为较合适的 21），模拟系统为正则系综（NVT），温度控制采用 Andersen 方法，力场采用适用于凝聚态的 COMPASS 力场。模拟采用周期性边界条件，积分方法采用 Velocity Verlet 法，积分步长为 1fs。为减少计算量，根据生物柴油系统的已知冷滤点设定合适的模拟起始温度，利用 Amorphous Cell 模块对 6 种模拟系统进行类似遗传算法的间隔降温模拟，每次降温幅度为 5 或 10K。每个系统先进行 500 ps 的预平衡，再进行 200ps 的恒温分子动力学模拟；

每 50fs 收集一次原子的运动轨迹, 共收集 4 000 个骨架 (帧) 的全轨迹以供分析。

1.3 分析依据

热容、自扩散系数、分子链微观构象和冷滤点的关系。

对 NVT 系综, 利用分子动力学 (MD) 模拟, 对体系的动力学运动轨迹进行能量波动 (energy fluctuation) 分析, 可得到体系的恒容热容 C_v :

$$C_v = \frac{\langle \delta (K + U) \rangle^2}{k_B T^2} \quad (1)$$

式中, K 、 U 为温度 T 时系统的动能和内能, δ 为波动, k_B 为 Boltzmann 常数, $\langle \delta (K + U) \rangle^2$ 为动能和内能之和对时间的平均波动。

在体系不发生相变时, 热容是温度的单值函数。当体系发生相变时, 热容值发生大的变化, 但体系的温度却不改变, 因此, 体系热容值对温度的突变意味着体系发生相变。生物柴油在降温过程中将经历冷滤点、倾点和凝点 3 个细小变化过程, 在此过程中系统由液相向固相转变, 冷滤点是最先发生相变化的点; 期望通过系统热容随温度的变化曲线来指示相转折点, 并考察转折点前后生物柴油分子微观形态的变化。

根据分子模拟原理^[5], 利用公式 (2) 可对系统内被选定的原子的均方位移 (MSD) 进行计算, 并由公式 (3) 进一步计算得到系统在一定温度下的原子自扩散系数:

$$\text{均方位移} = \langle [r_i(t) - r_i(0)]^2 \rangle \quad (2)$$

$$D_a = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{6t} \langle |\vec{r}_i(t) - \vec{r}_i(0)|^2 \rangle \quad (3)$$

原子的自扩散系数为温度的单值函数, 其数值的大小反映了体系中原子的流动性强弱。自扩散系数随温度的突变, 亦可指示相转折点。

温度较高时, 分子及原子的热运动较强, 长链的烃或酸酯由于有较大的柔性, 其亚甲基可以绕碳碳键自由旋转, 故生物柴油分子链较易采取弯曲的结构而呈较为无序的状态; 而当温度降至冷滤点或凝点以下时, 分子链将采取较为伸展的结构, 链排布趋于局部有序。所以, 不同温度下的链的微观结构及链间排布方式的变化亦可以在一定程度上反映出相态的变化。

本文将以系统热容、碳原子自扩散系数和系统微观结构随温度的变化关系作为指示及探讨相转折的依据。

2 模拟结果

2.1 结果与讨论

2.1.1 相转折点判断

利用 Amorphous Cell 模块对 6 种常见植物油生物柴油系统进行分子模拟实验, 得到了相应的不同温度下原子轨迹, 再用 Analysis 模块分析得到原始数据; 对原始数据整理、计算可得六种模拟系统在不同温度下的热容及碳原子自扩散系数。以菜籽油模拟模型系统为例, 计算结果以热容或扩散系数随温度变化曲线的形式示于图 1 和图 2 中。

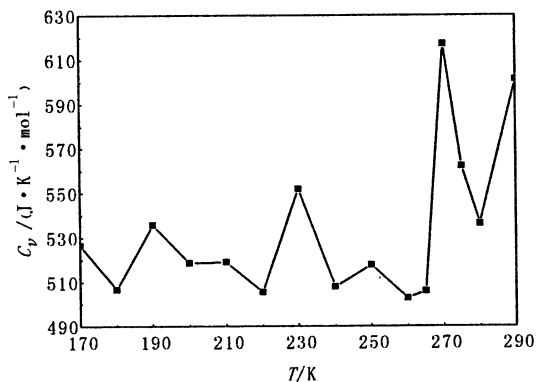


图 1 菜籽油模型系统热容随温度的变化

Fig. 1 Heat capacities of RME system vs. temperature

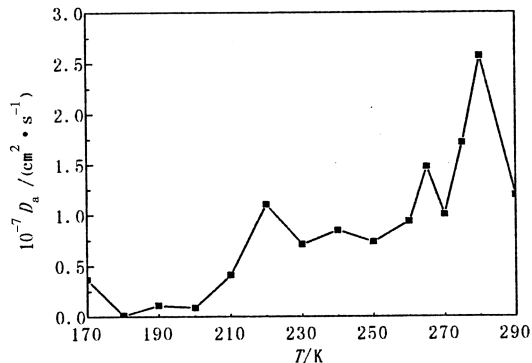


图 2 菜籽油模拟系统原子自扩散系数随温度的变化

Fig. 2 Atomic auto-diffusion constants of RME system vs. temperature

从图 1 中可以看出, 菜籽油模拟系统热容随温度发生较大波动的区间为 264—270K, 恰恰对应菜籽油的冷滤点 266K, 而凝点 257K 对应的热容波动区间则不明显, 说明菜籽油模拟系统的冷滤点可以通过热容随温度的变化曲线很好地进行判断, 而凝点则不然 (当然, 可以通过减少模拟实验所采用的降温幅度以进行进一步观察)。图 2 的碳原子自扩散系数随温度的变化曲线存在一较大的波动 270—280K 和一较小的波动 260—265K, 后者亦与系

统的冷滤点 266K 比较接近。通过以上分析,认为以热容和原子自扩散系数随温度变化的曲线中的较大波动来共同判断冷滤点区间更为合理,而凝点区间的有效判断则需对模拟条件进行进一步细化。表 3 为基于以上分析判断出的 6 种模拟生物柴油系统的冷滤点区间。

表 3 6 种模拟生物柴油系统的冷滤点区间
Table 3 The CFPPs' interval of six model biodiesels

模拟系统	摩尔热容指示区间/K	自扩散系数指示区间/K	两区间的交集/K	冷滤点/K
菜籽油 (RME)	264—270	270—280、 260—265	264—265	266
玉米油 (MME)	268—276	270—275、 258—265	270—275	270
大豆油 (SME)	248—262	260—270	260—262	272
棉籽油 (CME)	270—278	270—280	270—278	275
棕榈油 (PME)	270—283	280—285	280—283	281
花生油 (GME)	275—288	285—290	285—288	286

对 6 种模拟生物柴油系统,表 3 中数据显示,除了大豆油的冷滤点模拟区间与实验值差别较大以外,其他的均十分一致。说明本模型及方法确实可以较好地模拟指示植物油生物柴油的冷滤点。

2.1.2 降温过程中系统微观结构的变化

由于生物柴油的构成复杂,其分子多长链分

子,因而在降温过程中将伴随着链的结构翻转,以及链间堆积方式的变化,从而使其依次出现冷滤点、倾点和凝点。冷滤点对应的是生物柴油系统内石蜡形成的微晶较多,但系统仍有一定的流动性;继续降温后(倾点时),石蜡形成网格结构,将油包裹在里面,系统基本不流动;至凝点后,系统则完全不具流动性。利用分子动力学模拟,可以很方便地观察降温过程中系统微观结构的变化,从而可以探讨系统的微观结构和相转折点间的关系。图 1、2 的热容和扩散系数随温度变化曲线在一定程度上反映出模拟菜籽油系统流动性的变化,即当温度低于约 265K (对应冷滤点) 时,曲线的波动幅度变得较小,说明模拟菜籽油分子系统已发生部分凝固,系统的流动性很弱,这与实验结果一致。

依据热力学原理,液体的凝固过程是个体系熵减小、有序度增加的过程;流动性的丧失意味着链的排列将从无序过渡至部分有序。为观察这种变化,图 3 给出了几个温度下模拟菜籽油分子系统的瞬时构像图。

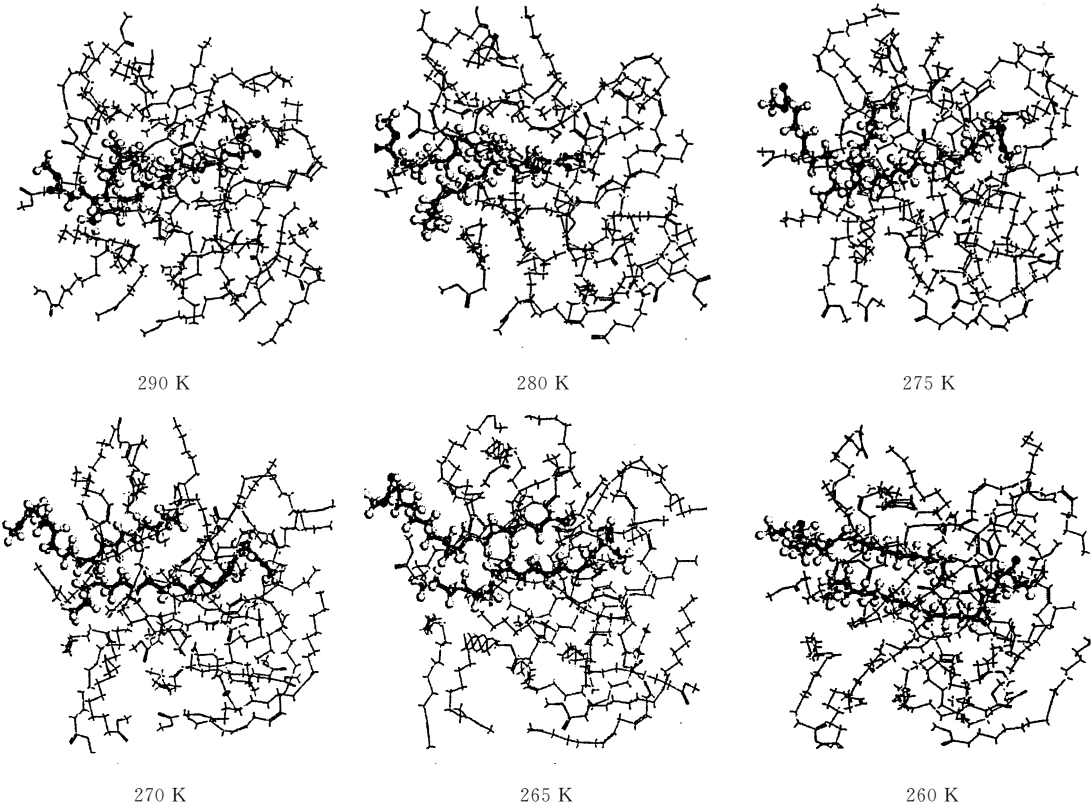


图 3 模拟菜籽油系统在不同温度下的瞬时构象

Fig. 3 Snapshots of modeled RME system under different temperatures

为便于观察,在图 3 中,将一个硬脂酸甲酯分子和其附近的一个油酸甲酯分子用球棍模型表示,

以明显区分其他分子, 因为建模时, 硬脂酸甲酯分子链只有一根, 选择它及其附近一根油酸甲酯分子链作为局部观察对象, 似乎更有说服力。从图中可以看出, 在 275K 以上, 两分子链几呈杂乱无序排布, 链的弯曲程度较大, 熵值大; 当温度降至 270K 时, 两分子链排列相对有序, 链也呈半伸展状; 当温度进一步降低至冷滤点以下 260K 时, 两条链基本呈平行排列, 熵值较低, 说明此时在硬脂酸甲酯附近已出现局部凝固, 导致系统流动性大幅降低, 这与冷滤点的定义是一致的。其它的模拟生物柴油分子系统亦有相似的微观结构变化规律。

2.1.3 讨论

为从另一角度更为直观地说明降温过程中分子链的构型的变化, 对不同温度下模拟系统中油酸甲酯的平均头尾距进行了计算, 仍以菜籽油系统为例, 进行以下讨论。

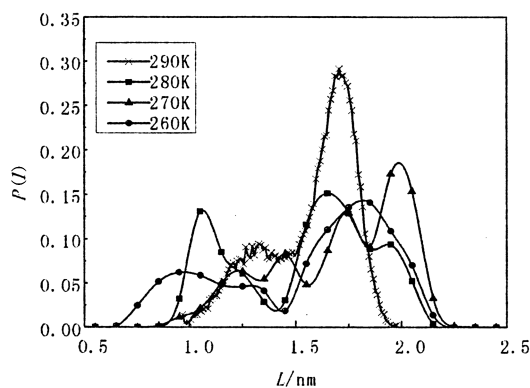


图 4 各温度下的菜籽油中油酸甲酯链的头尾距离分布

Fig. 4 Distribution ($P(L)$) of end-to-end distance of the MO in the RME chains at each temperature

从图 4 可以看出, 在温度区间 290—270K, 油酸甲酯链的头尾距分布由尖锐的单峰裂变成 3 重峰, 且第 3 峰由小到大, 由弱变强, 峰值趋于向链长增大方向移动; 链趋于采取有序的平行链堆积。这与温度下降, 混乱度下降, 熵值减小的热力学原理一致。出现这一现象的原因是油酸甲酯链中存在双键和酯基, 在低温下, 使其构象难以趋于一致。其链的刚性弯曲和酯基的块状结构使得周围的酯链无法采取全伸展结构, 在局部有效地阻止了酯链呈有序的链堆积排列, 从而增加了其低温流动性。也即, 在 290—270K 降温区间里, 峰由单峰变为 3 重峰, 且图像曲线波动幅度比较大, 说明此时系统流动性较大, 仍为液态。在 260K 时, 图像曲线几呈均匀分布的 2 重峰, 曲线波动幅度非常小, 说明此时系统整体流动性小, 已基本凝固。这与 2.1.2

中的分析相一致。利用不同温度下菜籽油中油酸甲酯链的头尾距分布的变化可判断出菜籽油系统的冷滤点的区间应在 260—270K, 这与实际的冷滤点 266K 较相符。其它的模拟生物柴油分子系统, 亦可以很好的指示出系统冷滤点区间。

3 与国内外同类工作的比较

查阅文献发现国外主要是利用“陡变(较大幅度变化)”来指示一级相变^[6], 殷开梁教授等^[7]则用系统热容、原子自扩散系数分别对温度变化的“陡变”来指示正十六烷的凝点区间。本文就是在殷开梁教授研究的基础上的进一步深化, 利用两者的交集来判断生物柴油的冷滤点区间。这样做, 从判断上来讲准确性要高一点, 从生物柴油的实际使用讲, 冷滤点比凝点更切合实际。

4 结 语

本工作利用 MS 软件建构了 6 种模拟的植物油生物柴油模型, 并对模型进行不同温度下的分子动力学模拟研究。研究表明, 除大豆油系统外, 由系统的热容及原子自扩散系数随温度显著变化的区间交集所指示的模拟冷滤点区间与实验值完全吻合, 说明了本实验模型和方法的可行性。通过对冷滤点前后系统微观结构的变化进行观察, 发现系统降温至冷滤点以下时, 分子链的结构趋于伸展, 且分子链的排列也趋于局部有序, 这与冷滤点的定义及热力学的熵减原理是一致的。本研究结果给日后的复配生物柴油模型研究提供了研究基础。

参考文献:

- [1] 韩恩山, 康红欣, 魏子海, 等. 生物柴油低温流动性及其降凝剂的研究进展 [J]. 化工中间体, 2006 (1): 13—17.
- [2] 孟祥梅, 张杰, 陈雷, 等. 生物柴油研究现状和发展方向 [J]. 煤气与热力, 2009, 29 (2): 19—22.
- [3] KNOTHE G. Dependence of biodiesel fuel properties on the structure of fatty acid alkylesters [J]. Fuel Processing Technology, 2005, 86: 1 059—1 070.
- [4] 巫森鑫. 生物柴油低温流动性能影响因素的研究 [D]. 南京: 南京理工大学, 2007: 32—33, 38—39.
- [5] 李宏飞, 蒙延峰, 霍红, 等. 压力对高分子液—液相转变行为的影响 [J]. 科学通报, 2005, 50 (7): 613—622.
- [6] Leach A R. Molecular modelling — principles and applications [M]. Harlow: Pearson Education Limited, 2001.
- [7] 殷开梁, 徐端钧, 夏庆, 等. 正十六烷体系凝固过程的分子动力学模拟 [J]. 物理化学学报, 2004, 20 (3): 302—305.