

文章编号: 2095—0411 (2014) 02 - 0011 - 03

混配柴油分子系统相容性的分子动力学模拟^{*}

殷开梁, 万 霞, 刘雪峰, 钱 昱, 张文晶

(常州大学 石油化工学院计算中心, 江苏 常州 213164)

摘要: 采用分子动力学模拟方法, 利用计算得到的溶解度参数, 对模拟的石化柴油和大豆油混配柴油系统的相容性进行了研究。选用了几种和模拟系统分子相关的长链烷烃和不饱和脂肪酸甲酯作为参照物, 将其模拟溶解度参数计算值和实验或经验值进行了对比, 发现偏差较小, 验证了文中模拟方法的可信性。然后, 构建了由正十六烷模拟的石化柴油和几种不饱和脂肪酸甲酯模拟的大豆油按不同比例混配得到的 7 种柴油分子系统。对 7 种系统在 293K 时的溶解度参数进行了计算, 结果发现, 混合柴油系统的相容性随大豆油的配比增加呈现先减后增现象, 在大豆油的物质的量比约 0.6 左右, 系统的溶解度参数出现了最大的正偏差, 表明此时两种油的相容性最佳。本结论将为柴油的混配研究提供一定的理论参考。

关键词: 混配柴油; 相容性; 溶解度参数; 分子动力学

中图分类号: O 641.3

文献标识码: A

doi: 10.3969/j.issn.2095—0411.2014.02.004

Molecular Dynamics Simulation on Compatibility of the Mixed Bio-Diesel Systems

YIN Kai-liang, WAN Xia, LIU Xue-feng, QIAN Zhao, ZHANG Wen-jing

(Computational Center of School of Petrochemical Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

Abstract: The compatibility of the modeled mixed diesel system of petrochemical diesel oil and soybean oil were studied by comparing the solubility parameters calculated with molecular dynamics simulation method. Several long chain alkanes and unsaturated fatty acid methyl esters which are similar to the molecules in simulating systems were chosen as references. By comparing the calculated values of solubility parameter of the references with their experimental or empirical ones, small deviations were found, and this verified the reliability of the simulation method. By regarding *n*-hexadecane as a representative of petroleum diesel (A) and the mixture of several unsaturated fatty acid methyl esters as a representative of soybean oil (B), seven diesel molecular systems were established at different proportion of A and B. Then, the solubility parameters of each system at 293K was calculated. The results showed that, with increasing ratio of soybean oil, the compatibility of blended diesel system decreases then increases, and the maximum positive deviation of the solubility parameter is achieved in soybean oil molar ratio of about 0.6, which showed that the compatibility of two oils is best at this time. This conclusion will provide some theoretical reference for the diesel mixing research.

Key words: mixed diesel systems; compatibility; solubility parameter; molecular dynamics

^{*} 收稿日期: 2013 - 09 - 22。

作者简介: 殷开梁 (1965—), 男, 江苏泰兴人, 教授, 主要从事分子模拟研究。

柴油是一种重要的能源，目前使用最多的是石化柴油。随着柴油需求量的日益增大、石油能源的紧张，现迫切需要找到一种石化柴油的替代品。生物柴油本身作为一种燃油，具有优良较好的燃烧性能、低温发动性能、润滑性能、安全性能、环保性能高等优点。但是，生物柴油在生产和应用中许多缺点，如：廉价原料难得、成本过高，生成工艺复杂、能耗高、设备投入大、点火性能较差等。由于原料来源和成本的制约，目前国内生物柴油的量产较少，燃料用生物柴油占市场的份额还很少。据此，最近有很多研究着眼于将生物柴油和石化柴油进行复配。生物柴油加入到石化柴油中，不仅其本身可作为一种燃料，而且还能使石化柴油的凝点降低，起到降凝效果，可谓是一举两得。关于生物柴油作为降凝剂，本课题组已经取得了一些研究成果，利用分子模拟方法初步探讨了其作为降凝剂的降凝机理^[1]。

在柴油混配方面，除低温流动性、燃油效率等性质外，不同油品之间的调和性，即组份间的相容性问题，也是不容忽视的，而相容性可以利用溶解度参数来研究。采用分子动力学方法对各种生物柴油和石化柴油按不同比例调和的混配柴油系统的相容性进行研究。本文报道了已经取得的部分研究进展。

1 模拟实验部分

1.1 溶解度参数与相容性

溶质在溶剂中的溶解性即相容性大小，可以用溶解度参数来考量^[2]。溶解度参数反应了液体分子间相互作用势能的大小，它和内聚能密度（ $D_{c,e}$ ）紧密相关。

溶解度参数 δ 则是内聚能密度的平方根：
$$\delta = \sqrt{D_{c,e}} = \left(\frac{E}{V}\right)^{\frac{1}{2}}$$

当溶剂和溶质的溶解度参数几乎相同时，相容性最好^[3]。而对于两种液体，如石化柴油和生物柴油，则是当两者混合后的溶解度参数与两者线性叠加值相比出现较大正偏差，即混合后内聚能密度增加较多时，两者的相容性最佳，调和性最好。

1.2 模型建构

1.2.1 模型验证溶液

为验证 MS4.0 软件计算模拟较大分子溶液系

统溶解度参数的可靠性，本文选择了几种与石化柴油以及生物柴油分子相似的正构长链烷烃和脂肪酸甲酯作为参照物，并利用 MS 软件中的 Amorphous Cell 模块构建了含 40 个分子的溶液模型。

1.2.2 混配柴油分子系统

以正十六烷单分子系统模拟石化柴油，以一定比例的脂肪酸甲酯混合系统模拟大豆油生物柴油，两者按一定的比例从 0~1（摩尔分数）进行混配，构成不同混配比例的混配柴油，总数为 40 个分子。具体配比见表 1（石化柴油为 A，大豆油为 B）。

表 1 不同柴油分子系统模拟盒中所含分子的个数
Table 1 Number of molecules in varied modelled box to different diesel systems

$\frac{n(A)}{n(A)+n(B)} / \%$	正十六烷	棕榈酸	油酸	亚油酸
0	40	0	0	0
20	32	5	2	1
40	24	10	4	2
50	20	12	5	3
60	16	14	6	4
80	8	19	8	5
100	0	6	10	24

1.3 模拟细节

在利用 Amorphous Cell 建模后，所有模型均先进行 500 ps 的预平衡，然后再进行 500ps 的分子动力学模拟。模拟温度设定为 293K。分子动力学的模拟条件为：NVT 一定的正则系综、Andersen 控温方法、PCFF 力场、Velocity Verlet 积分方法，1fs 积分步长；每隔 200fs 收集一次原子运动轨迹，共 2 500 个骨架（帧）的全轨迹。最后利用 Analysis 子模块对分子动力学轨迹进行分析，由计算得到的内聚能密度推算出模型系统的溶解度参数。

2 模拟结果

2.1 溶解度参数计算方法的验证

对选用的参照物系统的溶解度参数进行模拟计算，将计算结果和实验值或者经验值进行对照，结果见表 2 中。

从表 2 中可以看出，正辛烷的计算值和实验值几乎一致。其它的模型参照物的计算值和经验值虽存在一定的偏差，但基本相似，相对偏差在 5%~6% 左右，加上经验值本身就会存在一定的计算偏差，因而可以接受。模拟结果说明，PCFF 力场是

可以用于进行柴油分子系统的溶解度参数研究的, 即本研究所采用的模拟方法是可信的。

表 2 几种模拟系统的溶解度参数及计算偏差
Table 2 Solubility parameter and its computational deviation of each modelled system

模拟系统	$\delta / (\text{J} \cdot \text{cm}^{-3})^{1/2}$		相对偏差 / %
	模拟计算值	实验或经验值	
正辛烷	15.85	15.90	-0.32
正十五烷	16.87	15.77	6.52
正十六烷	16.71	15.81	5.39
正十七烷	16.88	15.85	6.10
正二十烷	16.88	15.95	5.51
油酸甲酯	17.90	17.36	3.02
亚油酸甲酯	18.81	17.08	9.20

说明: 表中除正辛烷为实验值外, 其它的经验值都是根据文献 [4 - 6] 中基团贡献法计算得到。

2.2 混配柴油分子系统的相容性

对表 1 中的 7 种不同混配比例的大豆混配柴油系统的溶解度参数进行模拟计算, 得到大豆油的 x_B 从 0 变化至 1 时的溶解度参数, 按这一关系计算得到的结果绘于图 1 中。

当系统为理想液态混合物 (理想溶液) 时, 按其简单加和性质 (线性叠加), 可以据公式 (3) 来计算不同配比时的混配系统溶解度参数 δ^M :

$$\delta^M = (1 - x_B) \delta_A^* + x_B \delta_B^* \tag{3}$$

即混合系统的溶解度参数与组成间成线性关系。按这一关系计算得到的结果绘于图 1 中, 为一直线 (图中虚线)。

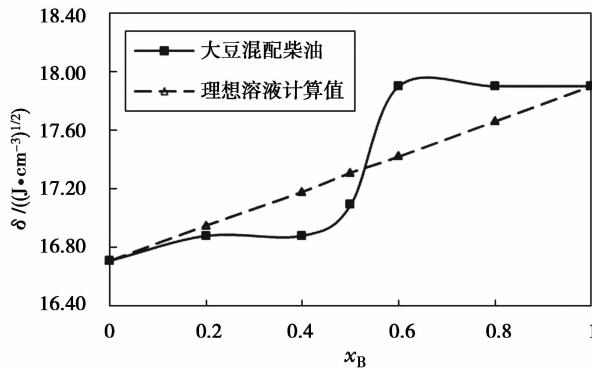


图 1 混配柴油系统溶解度参数随 x_B 的变化曲线
Fig. 1 Curve of solubility parameter of mixed diesel system changed with molar ratio of soybean oil

而实际的溶解度参数曲线为一曲线, 随着大豆油的比例增加, 实际系统相对理想系统的溶解度参数呈现出由负偏差 (偏小) 转变为正偏差 (偏大) 的现象, 并且在 $x_B = 0.6$ 附近出现最大的正偏差。这一现象可以这么解释: 正十六烷为非极性物质, 而模拟大豆油分子则具有一定的极性; 当少量极性物质溶入非极性物质中时, 作用能减弱, 相容性变差, 溶解度参数下降; 当有大量极性物质溶入时, 极性物质变为溶剂, 加上大豆油组成分子亦拥有长的非极性基团, 作用能迅速增加, 使得两种油相容性增加, 溶解度参数变大。从图中可以看出, 在 0.6 附近, 混合系统溶解度参数出现最大的正偏差, 预示此时两种油的相容性最好。而目前实际的混配比例为生物柴油占比 5%~10%。显然, 60% 的比例过高, 要达到最佳的实用效果, 还需综合考虑多种因素。

3 结 论

本文以几种与研究系统相关的分子作为参照物, 通过将模拟计算的溶解度参数和实验或经验值进行对比, 验证了模拟方法的可靠性。对不同配比的模拟混配柴油分子系统的溶解度参数随配比变化规律进行了分析, 发现石化柴油和大豆油的相容性存在最佳的混配比例。这一结论将为柴油的混配研究提供重要的参考。

参考文献:

[1] 殷开梁, 闫朋克, 孙静, 等. 生物柴油分子系统凝固过程的分子动力学模拟 [J]. 计算机与应用化学, 2011, 28 (5): 602 - 606.
[2] 游长江, 石小华. 溶解度参数预测共混物的相容性 [J]. 高分子材料科学与工程, 2001, 17 (1): 162 - 164.
[3] 吕涯, 郭婷. 两维新溶解度参数和柴油脱蜡溶剂的选择 [J]. 化工学报, 2009, 60 (12): 2963 - 2968.
[4] 刘新华. 某些液态物质的密度与温度的定量关系 [J]. 化学通报, 1999 (3): 54 - 56.
[5] 吕涯, 施佳佳, 孙磊. 应用溶解度参数理论筛选柴油萃取脱蜡的溶剂 [J]. 燃料化学学报, 2008, 36 (3): 297 - 301.
[6] 陆向红, 杨云财, 计建炳. 溶解度参数在脂肪酸甲酯溶解性研究中的运用 [J]. 中国粮油学报, 2011, 26 (6): 60 - 64.