

文章编号: 1005-8893 (2003) 01-0030-03

# 分子模拟方法确定十六烷的凝点<sup>\*</sup>

殷开梁<sup>1,2</sup>, 夏 庆<sup>1</sup>, 毛向荣<sup>3</sup>, 邬国英<sup>1</sup>, 陈正隆<sup>4</sup>

(1. 江苏工业学院 化学工程系, 江苏 常州 213016; 2 浙江大学 化学系, 浙江 杭州 310027; 4 中山大学 化学系, 台湾 高雄 80424)

摘要: 利用分子动力学模拟手段对十六烷的 3 种异构体及添加烷基萘的混合物的凝点进行计算。结果表明, 可以通过不同温度下系统的原子自扩散系数的变化趋势来判断系统的凝点, 同时这种变化趋势可以用来预测 T 型和 II 型十六烷的相转折温度。

关键词: 分子动力学模拟; 十六烷; 自扩散系数; 凝点; 相转折

中图分类号: TE 622.5

文献标识码: A

柴油是一种重要的石油化工燃料产品, 由于其相对汽油燃料有较高的含蜡量, 所以在低温下极易固化从而影响使用性能, 如何降低柴油的固化点或凝点就成为自上世纪中叶开始经久不衰的课题。正十六烷 (凝点为 18 °C) 及其异构体是柴油中最具代表性的成分, 对其降凝的研究很具代表性。

柴油的凝点和其低温流动性间存在重要的关联。添加降凝剂可以增加柴油的低温流动性, 然而, 不同的降凝剂和不同组成的柴油间存在着感受性的差异<sup>[1]</sup>。一般认为降凝剂的降凝机理有两种: 吸附和共晶<sup>[2]</sup>。这种理论认为在有降凝剂存在时, 共结晶和吸附对烷烃的生长产生了定向作用, 抑制烷烃向  $x$  轴和  $y$  轴方向生长, 从而得到比较均一的等方形结晶, 增大烷烃的体积对表面积之比; 另一方面, 烷烃中存在的降凝剂有阻止烷烃粘接的作用。但这些观点至今没有理论的支持。

本课题组尝试利用分子动力学模拟手段<sup>[3,4]</sup>对柴油中的十六烷组分的降凝机理进行研究, 首先涉及到的就是如何通过计算方便地、可靠地判断体系的凝点或相转折点。本文报道了利用分子模拟方法对柴油体系的凝点进行确定的实验结果, 并首次提出可以根据体系的原子自扩散系数随温度的变化趋

势来判断相转折。

## 1 实验方法

### 1.1 实验体系

选择正十六烷 (nc16, 体系 A)、正十六烷和  $\alpha$ -一甲基萘 ( $\alpha$ -MNP) (体系 B)、正十六烷和  $\alpha$ -十二烷基萘 ( $\alpha$ -DNP) (体系 C)、T 型十六烷 (tc16, 体系 D) 和 II 型十六烷 (pc16, 体系 E) (见图 1) 5 种体系。

### 1.2 实验手段

利用从美国 Accelrys 公司购买的 Materials Studio 2.0 软件中的 Discover 和 Amorphous Cell 模块进行分子模拟实验。利用 Amorphous Cell 中的 Construction 建立 5 个不同的周期性的盒子, 十六烷为十根, 添加剂分子为一根。每个系统都先进行预平衡, 然后从 313 K 开始跑动力学 (Dynamics), 力场采用 COMPASS, 每次降温一定幅度, 不同温度时利用盒长调节使系统密度和实验密度相对应。在各个温度下进行预平衡后收集动力学轨迹, 利用 Analysis 对轨迹进行分析, 根据方程式 (1)、(2)

\* 收稿日期: 2003-02-25

基金项目: 江苏工业学院科技基金资助

作者简介: 殷开梁 (1965-), 男, 江苏泰兴人, 在读博士, 副教授, 主要从事超分子化学和分子模拟方面的研究;

3-本院分析专业 99 级学生。

和 (3), 计算得到系统在不同温度下的原子自扩散系数和热容。模拟条件选择:  $N$ 、 $V$ 、 $T$  (恒温、恒容) 系综, 积分步长 1 fs, 预平衡 10 ps, 模拟时间 200 ps, 每隔 50 fs 收集一次轨迹。

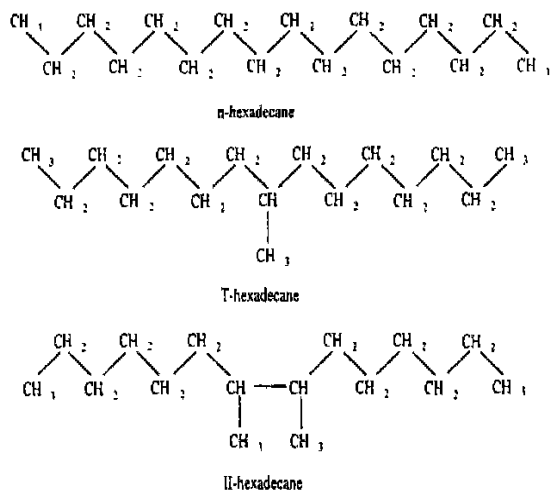


图 1 十六烷的 3 种异构体

## 2 结果与讨论

### 2.1 计算原理

#### 2.1.1 计算自扩散系数

根据动力学运动轨迹, 利用公式 (1) 对选定原子或分子质心的均方位移 (mean square displacements 简称 MSD) 进行计算:

$$D_{ms} = \langle |r_i(t) - r_i(0)|^2 \rangle \quad (1)$$

式中: 尖括号表示长时间平均,  $r_i(t)$  和  $r_i(0)$  分别代表  $t$  时刻和起始时刻  $i$  原子或质心的位置向量。原子或质心的自扩散系数  $D_a$  经相应的 MSD 对时间  $t$  作图所得曲线在  $t \rightarrow \infty$  段直线的斜率由方程 (2) 计算得到:

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

原子的自扩散系数对应于原子在体系中的流动性, 流动性的急剧陡降则意味着系统将发生相转化, 因此原则上可以由其随温度变化趋势来预测体系的相转化温度。

#### 2.1.2 计算定容摩尔热容

根据分子模拟原理<sup>[5]</sup>, 对恒温恒容体系的动力学运动轨迹进行能量波动分析, 可以据公式 (3) 计算得到一定温度下的体系的恒容热容:

$$C_v = \frac{\langle \delta(K+U) \rangle^2}{k_B T^2} \quad (3)$$

式中, 尖括号表示时间平均;  $K$  和  $U$  分别代表动

能和势能;  $\langle \delta(K+U) \rangle^2$  指能量波动,  $k_B$  为 Boltzmann 常数;  $T$  表示相应的温度。

在分子动力学模拟中, 通常以热容随温度变化曲线的陡变来指示相转折<sup>[5]</sup>。

### 2.2 结果与讨论

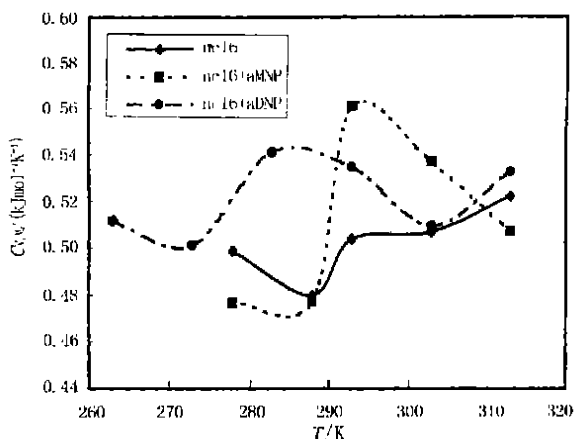


图 2 体系 A、B、C 的热容随温度变化曲线

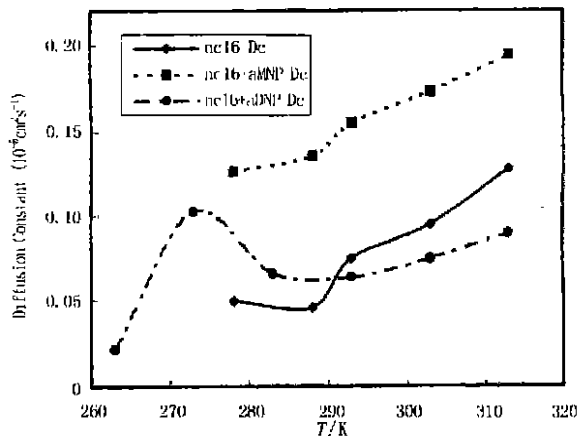


图 3 体系 A、B、C 自扩散系数随温度变化曲线

正十六烷、T 型十六烷和 II 型十六烷的凝点实验值分别为 291 K、208 K 和 203 K。烷基萘是一种常用的降凝剂, 加入烷基萘后十六烷的凝点应有所降低。图 2 和图 3 给出了通过模拟计算得到的体系 A、B、C 的热容及碳原子自扩散系数随温度的变化图。从图 2 中可看出, 体系 A 的热容转折点在 291 K 附近, 和实验的凝点 (18 °C) 很吻合, 这进一步证实以热容随温度的变化转折点判断体系相变点的可靠性。同时, 从图 3 中亦可看出, 体系 A 的碳原子的自扩散系数随温度变化在 291 K 附近亦出现了转折点, 这说明扩散系数的突变也可反映体系的相变点, 其合理性是因为液体在凝固的同时流动性会大为降低。这一点尚未见报道。将体系 B 和体系 C 的热容—温度图 (图 2) 和原子扩散系数

—温度图(图3)进行对照可以看出,热容变化反映的凝点和自扩散系数变化反映的凝点非常吻合,对体系B,即体系A中加入短链的甲基萘,凝点为290 K,降低并不明显;而对体系C,即体系A中加入长链的十二烷基萘,凝点为278~270 K(热容和自扩散系数转折点有一定偏差),降低值达13 K以上,与文献[2]中报道的降凝值一致。

T型和II型十六烷与正十六烷相比有低得多的凝点,这跟它们的碳链上存在支链有关。因某些场合下(如此处的体系D、E)扩散系数随温度的变化关系比热容更清晰,所以我们在对T型十六烷和II型十六烷的相转折点进行分析时采用了自扩散系数。图4给出了计算得到的T型和II型十六烷的原子自扩散系数随温度的变化关系。

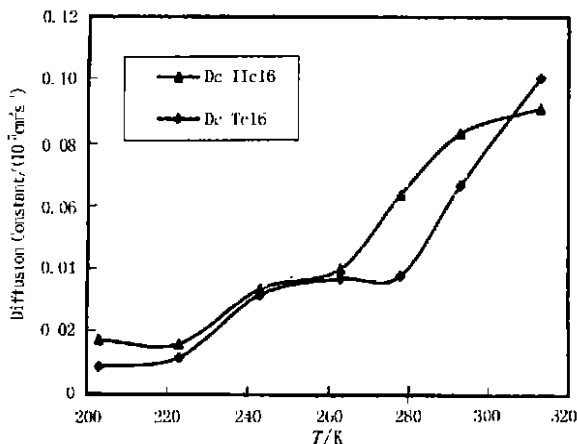


图4 体系D、E的自扩散系数随温度变化曲线

从图4中可看出,两个体系的自扩散系数随温

度的变化均出现了两个明显的转折,对应两个相转折,转折温度略有不同。可以认为,这两种体系之所以具有很低的凝点,是因为在降温过程中体系的链堆积方式发生了改变,使得体系在较低温度下仍能保持较高的流动性。

### 3 结 论

利用体系的原子自扩散系数随温度的变化关系判断出的正十六烷、正十六烷和烷基萘混合体系的凝点与热容显示的结果及实验值基本一致,说明可以利用体系的原子自扩散系数随温度的突变来预测体系的相转化温度。对T型十六烷和II型十六烷体系原子自扩散系数的计算结果表明,这两种体系在降温过程中至少出现了两个相的转折。

### 参考文献:

- [1] 江丰明. 原油对柴油低温流动改进剂感受性影响的探讨[J]. 石油炼制与化工, 1999, 30(10): 26-28.
- [2] 李克华. 降凝剂及其降凝机理[J]. 石油与天然气化工, 1993, 1(22): 44-48.
- [3] 殷开梁, 邬国英, 陈正隆. 正癸烷热裂解的分子动力学模拟研究[J]. 石油学报(石油加工), 2001, 17(3): 77-82.
- [4] 殷开梁, 陈正隆. 真空条件下β-环糊精和对甲酚包结过程的分子动力学模拟[J]. 江苏石油化工学院学报, 2000, 12(4): 27-29.
- [5] Leach A R. Molecular Modelling—Principles and Applications [M]. Harlow: Pearson Education, 2001.

## Determination of Solidification Point of Hexadecanes by Molecular Simulation

YIN Kai-liang<sup>1,2</sup>, XIA Qing<sup>1</sup>, MIAO Xiang-rong<sup>3</sup>, WU Guo-ying<sup>1</sup>, CHEN Cheng-lung<sup>4</sup>

(1. Department of Chemical Engineering, Jiangsu Polytechnic University, Changzhou 213016, China; 2. Department of Chemistry, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China; 4. Department of Chemistry, National Sun Yat-sen University, Kaohsiung, Taiwan 80424)

**Abstract:** Computation was made to investigate the solidification points of three isomers of hexadecane and the mixtures of hexadecane with two different alkyl naphthalenes by molecular dynamics. The results showed that the solidification point of a system could be determined by analyzing the trend of atomic self-diffusion constant changed with different temperatures. Meanwhile, this method could be also used to preview the phase transition point of T-form or II-form hexadecane.

**Key words:** molecular dynamics; hexadecane; self-diffusion constant; solidification point; phase transition