

文章编号: 2095—0411 (2011) 01—0063—04

正十六烷和亚油酸甲酯—正十六烷系统凝固过程的分子动力学模拟^{*}

孙 静, 屈 进, 闫朋克, 周荣慧, 殷开梁

(常州大学 石油化工学院, 江苏 常州 213164)

摘要: 采用分子动力学模拟方法, 研究了正十六烷体系和添加了亚油酸甲酯分子的正十六烷混合体系的凝点变化及凝固前后的微观结构变化信息。研究表明, 添加亚油酸甲酯后, 正十六烷系统的凝点有所下降, 且下降值随添加量增加而增加。计算了不同温度下正十六烷的链头尾距。发现, 随着温度的下降, 链头尾距均由较为无序的分布逐渐转化以全伸展为主的较为有序的分布, 这与混乱度随温度降低而降低的热力学原理相一致。添加亚油酸甲酯后, 由于其链中具有两个顺式双键构象和近似块状的酯基结构, 使得其周围的正十六烷分子链的结构发生微变, 即仍保持一定的弯曲度, 从而使混合系统在低温下仍可保持一定的流动性, 凝点也相应降低。

关键词: 分子动力学; 正十六烷; 亚油酸甲酯; 凝固; 微观结构

中图分类号: O 641.3

文献标识码: A

Molecular Dynamics Simulation in Solidification Process of *n*—Hexadecane and Methyl Linoleate—Hexadecane Systems

SUN Jing, QU Jin, YAN Peng—ke, ZHOU Rong—hui, YIN Kai—liang

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

Abstract: The changes of solidification point and those of microscopic structure around solidification of *n*—hexadecane and methyl linoleate (ML) —hexadecane systems were studied by the molecular dynamics simulation. The studies showed that adding ML to *n*—hexadecane could lower the system's solidification point (SP), and the SP decreased with the addition of ML. The head—to—end distance (*L*) of *n*—hexadecane was calculated. The results demonstrated that the distribution of *L* changed gradually from more disordered one in which most *n*—hexadecane chains were curving to more ordered one in which most chains were full—stretching as temperature lowered. This agrees with the thermodynamic principles which the system's randomness decreases with the reduction of temperature. Since ML molecule owns two cis—double—bonds as well as an approximately blocked ester group, the *n*—hexadecane molecules around ML in mixed systems could still be curved even at lower temperature, which made the mixed system keep fairly low temperature fluidity.

Key words: molecular dynamics simulation; *n*—hexadecane; methyl linoleate; solidification; microscopic structure

^{*} 收稿日期: 2010—03—09

作者简介: 孙静 (1982—), 女, 河南安阳人, 硕士生; 通讯联系人: 殷开梁。

石化柴油,是消耗量最大的石油产品之一,为复杂烃类的混合物(碳原子数约 10—22)。由于柴油有较高的含蜡量,在低温下易蜡化,故常向柴油中添加少量的降凝剂,以改善其低温流动性。常用降凝剂有:乙烯—醋酸乙酯共聚物、烯基丁二酰胺酸盐、醋酸乙酯—富马酸酯共聚物、马来酸酐共聚物、丙烯酸酯类聚合物、烷基芳烃、极性含氮化合物等。降凝剂分子通常含有长的烷基链和极性基团^[1-3],其降凝机理一般认为是,当温度降低,蜡晶刚一形成时,降凝剂就会起到成核剂的作用,与蜡晶共同析出或吸附在蜡晶表面上,阻止了蜡晶间的相互粘接,防止生成连续的结晶网,使蜡晶颗粒更加细微,使其能很好地通过滤网,从而起到降低柴油的冷滤点和凝点的作用^[4]。虽然此机理基本得到认同,但目前还缺乏理论的支持^[5]。从理论和计算研究的角度探索降凝剂的降凝机理,并使其能引导新型降凝剂的研究开发,是一项非常有意义的工作。

近年来,生物柴油作为可代替石化柴油的再生性柴油燃料,其生产和应用呈现快速增长的态势。生物柴油的主要成分是所有各种长链的脂肪酸酯^[6]。实验表明,不饱和脂肪酸比同链长的饱和脂肪酸,以及酯比其酸均具有更低的凝固点,且脂肪链含双键越多,其凝固点越低^[7]。虽然也有学者对此进行过思考,但目前的解释还仅是一些猜测。本课题组较早就开始利用分子动力学模拟,对柴油降凝剂的降凝机理进行计算研究,取得了一定的进展^[8]。本文报道了将亚油酸甲酯(一种生物柴油的成分)添加进入正十六烷(石化柴油的主要成分之一)中构成的系统的凝固过程的分子动力学研究结果,为进一步探讨亚油酸甲酯中双键和酯基的作用奠定一定的基础。

1 实验部分

1.1 模拟方法

采用 Accelrys 公司开发的 Materials Studio 2.2 软件包^[9]中的 Amorphous Cell 模块进行模拟计算。构建正十六烷体系(简称 nc16)和正十六烷中添加不同比例亚油酸甲酯(简称 nc16+ML)的混合体系。模拟采用分子动力学方法。系综采用粒子数、体积和温度恒定的 NVT 正则系综;温度控制采用 Andersen 方法^[10];积分方法为 Velocity Verlet 算法^[11];积分步长设为 1fs;力场选用适于

研究有机分子体系的 PCFF 力场;使用周期性边界条件。

1.2 模拟细节

在 313K 下构建正十六烷体系 nc16,以及正十六烷和亚油酸甲酯混合体系 nc16+ML。nc16 模拟盒内含 20 个无定形的正十六烷分子;nc16+ML-1 和 nc16+ML-2 模拟盒中除 20 根正十六烷链外,分别添加一个和两个亚油酸甲酯(潜在的降凝剂),对应添加比例分别为 1:20 和 1:10,以构建两种不同添加比例的 nc16+ML 混合体系。3 种体系的密度均设为 313K 下正十六烷的密度,且不随温度而变。对于 3 种体系,均采用类似的遗传算法进行间隔降温模拟(降温幅度为 5 或 10K):即,在一定温度下采用恒温 MD 模拟计算,然后以该温度下的最后一个构象作为下一个温度的起始构象进行下一温度的模拟计算。模拟温度区间为 313—263K。在每次恒温动力学模拟之前,均先进行 500 ps 的预平衡。分子动力学模拟时长为 200ps,每隔 50fs 收集一次体系中各原子的运动的全轨迹(含速度和坐标),共收集 4 000 个构象(帧)以供分析。

1.3 分析方法

采用 Amorphous Cell 模块中的 Analysis 对 3 种体系在不同温度下的动力学轨迹进行结构、能量和动力学分析,并对数据进行统计处理,以得到链的头尾距、热容和自扩散系数等物理量。

2 模拟结果与讨论

2.1 计算原理

对体系的动力学运动轨迹进行能量波动(energy fluctuation)分析,根据公式(1)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 代表时间 t 时系统的动能和势能, $\langle \delta (K+U) \rangle^2$ 为动能和势能之和对时间的平均波动, k_B 为 Boltzmann 常数。

在分子动力学模拟中,通常以热容随温度变化曲线的“陡变”来指示一级相变^[12];同时,经由正十六烷碳原子的均方位移 MSD 计算得到的正十六烷的自扩散系数随温度的陡变,亦可指示体系的

凝点^[8]。

2.2 结果与讨论

2.2.1 体系凝点的确定

对所收集的 3 个体系的动力学轨迹进行分析计算，得到不同温度下体系的热容及正十六烷中碳原子的自扩散系数。以热容和自扩散系数对温度作图，结果示于图 1 和图 2 中。

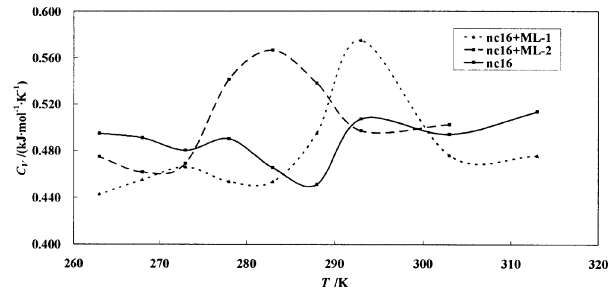


图 1 正十六烷和正十六烷—亚油酸甲酯混合体系的热容随温度变化关系图

Fig. 1 The plots of heat capacities of *n*-hexadecane system and other two systems vs temperatures

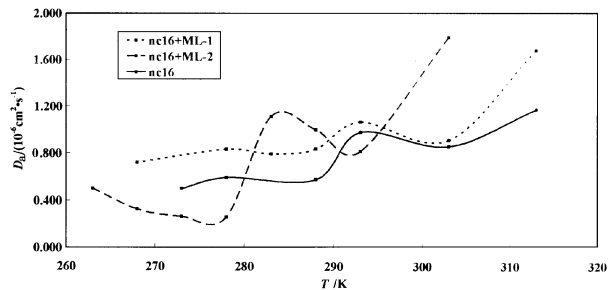


图 2 3 种体系的正十六烷碳原子自扩散系数随温度变化关系图

Fig. 2 The plots of self-diffusion constants of carbon atoms in hexadecanes of the three systems vs temperatures

根据文献 [8] 中的判据，热容或自扩散系数随温度变化图中的物理量升高后快速下降的区域即对应体系的凝点区间。从图 1 和 2 中可以看出：① 3 个体系热容和自扩散系数随温度变化曲线的形状基本相似，各个体系出现“陡变”的温度区间基本相同；②综合图 1 和图 2，nc16、nc16+ML-1、nc16+ML-2 3 个系统的凝点区间分别为 288—293、283—293 以及 273 (278)—283K，若以中点计，则 3 个体系对应的凝点分别约为 290.5、288 和 280K；③ 正十六烷体系的凝点计算结果 290.5K 与实验值 291.4K^[7] 基本一致，这说明分子动力学方法确实可以用于模拟凝固过程；④ 添加一个和两个亚油酸甲酯分子后，体系的凝点分别降低了 2.5K 和 10.5K，说明亚油酸甲酯确实可以起到降凝作用，且添加比例越高，降凝效果越好，不

过，遗憾的是，定量关系并不很好，这一问题有待今后进一步探讨。

2.2.2 头尾距分析

将正十六烷链的头碳和尾碳之间的距离，定义为头尾距，以 L (nm) 表示。 L 越大，表示正十六烷的碳链越直，越利于其有序堆积而凝固。全伸展的正十六烷的链长约为 1.93nm。对各个温度下各个系统的 4 000 个骨架的所有正十六烷的头尾距进行计算。图 3 和图 4 示出了正十六烷和正十六烷添加两个亚油酸甲酯分子这两个系统中的头尾距分布随温度的变化情况。

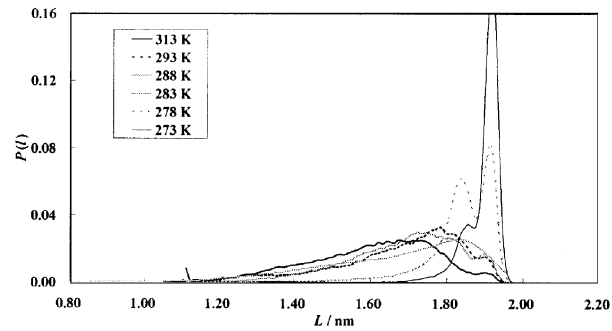


图 3 不同温度下正十六烷系统中碳链 L 的分布

Fig. 3 Illustration of distribution of L in the nc16 system under different temperature

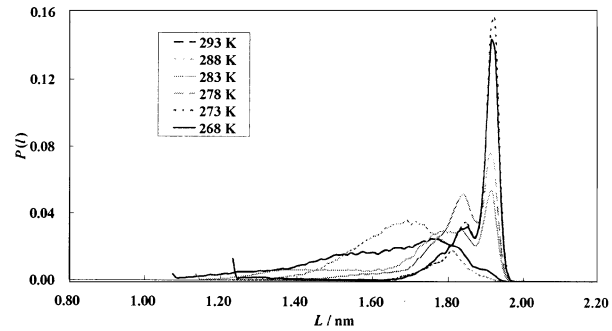


图 4 不同温度下添加两个亚油酸甲酯分子的正十六烷系统中碳链 L 的分布

Fig. 4 Illustration of distribution of L in the nc16-ML-2 system under different temperature

从图 3 和图 4 中可以看出，两个系统中，随着温度的降低，正十六烷的碳链的头尾距基本均由弯曲的多距分布逐渐转化为较为单一的直链分布，这和系统凝固后烷烃将采取有序的平行链堆积排列，即系统混乱度随温度下降而降低的热力学原理相一致。对照图 3 和图 4 可以看出，在未添加亚油酸甲酯之前，即使在 313K 下，仍有一定比例的烷烃呈全伸展分布，当温度降至 273K 时，绝大多数烷烃均呈现全伸展分布；而在添加亚油酸甲酯后，只有当温度降至接近凝点的 283K 时，烷烃链长才有明

显的全伸展分布, 且当温度低至 268K 时仍有相当比例的烷烃的链仍呈弯曲状态。这样的弯曲状态使烷烃在较低温度下仍能保持一定的流动性, 对降低其冷滤点有利。出现以上微观结构差异的根本原因应该是, 亚油酸甲酯链中具有两个顺式双键和一个甲酯基, 其链的刚性弯曲和酯基的块状结构使得周围的烷烃无法采取全伸展结构, 在局部有效地阻止了烷烃呈有序的链堆积排列, 从而增加了烷烃的低温流动性。

计算不同温度下两个系统的烷烃头尾距平均值, 视为烷烃平均链长, 仍以 L 表示。平均链长随温度的变化关系示于图 5 中。从图中可看出, 随着温度的降低, 两个系统中烷烃碳链的平均链长均呈增加的趋势, 这和前面的分析是一致的。值得注意的是, 对于正十六烷系统, 在其凝点 291K 附近, 平均链长几乎不发生变化, 而在凝固后, 平均链长则增加较为明显。而对于混合系统, 平均链长随温度下降一直呈增加趋势, 链长几乎不变则是出现在凝固以后。这说明, 在添加潜在降凝剂分子亚油酸甲酯后, 烷烃的凝固行为发生了一些微妙的变化, 这依然和亚油酸甲酯分子的结构特性有着密切的关系。

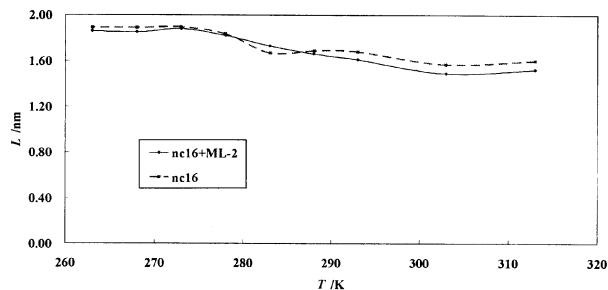


图 5 两种系统中烷烃平均链长随温度的变化图

Fig. 5 Plots of the mean chain length of n -hexadecane vs temperature

3 结 语

作为生物柴油分子之一的亚油酸甲酯具有一定的空间特性和较低的凝点。对纯的和添加亚油酸甲

酯的正十六烷系统进行分子动力学模拟计算, 发现亚油酸甲酯的加入确实可以降低系统的凝点, 且添加量越大, 凝点越低。说明在理论上亚油酸甲酯可以作为一种潜在的降凝剂。对系统凝固前后的结构分析表明, 系统凝点降低的主要原因是: 亚油酸甲酯链具有的一定的刚性弯曲以及和酯基块状效应, 导致其周围的正十六烷分子在较低温度下仍能保持一定的弯曲度而阻止了有序排列的蜡状结晶发生, 从而增加了系统的低温流动性, 降低了系统的凝点。对于双键和酯基在降凝过程中所起的具体作用的解释, 仍需进行较为深入的探讨。

参考文献:

- [1] 李克华. 降凝剂及其降凝机理 [J]. 石油与天然气化工, 1993, 22 (1): 44-47.
- [2] 郭翠琴, 张金利, 王一平. 柴油低温流动改进剂的研究进展 [J]. 化学工业与工程, 1999, 16 (3): 157-159.
- [3] 刘树峰, 汪树军. 柴油低温流动改进剂 [J]. 精细石油化工进展, 2001, 2 (4): 34-37.
- [4] 吕涯, 邢付雷, 翁惠新. 柴油流动改进剂作用机理的研究 [J]. 石油炼制与化工, 2005, 36 (8): 36-38.
- [5] 杨保安, 刘荣杰. 柴油降凝剂研究的进展 [J]. 现代化工, 1997, 18 (5): 478-480.
- [6] 巫森鑫, 郭国英, 宣慧, 等. 大豆油生物柴油低温流动性能影响的研究 [J]. 燃料化学学报, 2005, 33 (6): 698-700.
- [7] 马沛生. 石油化工基础数据手册 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1993.
- [8] 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.
- [9] Materials Studio 2.2; Amorphous Cell/Accelrys. San Diego, 2002.
- [10] Andersen H J. Molecular dynamics simulation at constant pressure and/or temperature [J]. J Chem Phys, 1980, 72: 2384-2393.
- [11] Verlet L. Computer experiments on classical fluids. I. Thermodynamical properties of Lennard-Jones molecules [J]. Phys Chem, 1967, 159: 1077-1084.
- [12] Leach A R. Molecular modelling—principles and applications [M]. Harlow: Pearson Education Limited, 2001.