

分子模拟技术在石油相关领域的应用

曹 斌³ 高金森 徐春明

(石油大学重质油加工国家重点实验室 北京 102249)

摘 要 分子模拟技术是近些年发展起来的一门新兴计算化学技术。它在辅助物质设计及分子结构理解方面所取得的一系列显著成绩使得它开始在与石油相关的油田化学、催化剂研制、高分子设计、化学工程以及重质油特征研究等方面有越来越广泛的应用。

关键词 分子模拟 油田化学 催化剂研制 高分子设计 化学工程 重质油特征

中图分类号: TE624.4; TP3 **文献标识码**: A **文章编号**: 10052281X(2004)0220291208

The Applications of Molecular Simulation Technology in the Fields of Petroleum

Cao Bin Gao Jinsen Xu Chunming

(State Key Laboratory of Heavy Oil Processing, University of Petroleum, Beijing 102249, China)

Abstract Molecular simulation as a promising technology of computational chemistry has been rapidly developed in recent years. It has been proven to be a useful tool in the fields of material design and structural construction. The remarkable developments make it possible to apply this technology in wide ranges, which are relative to the petroleum such as oilfield chemistry, catalyst preparation, macromolecular design, chemical engineering and heavy oil characterization.

Key words molecular simulation; oilfield chemistry; catalyst preparation; macromolecular design; chemical engineering; heavy oil characterization

一、引 言

分子模拟技术是随着计算机技术和理论化学的发展而逐步发展起来的一门新兴计算化学技术;分子力场、模拟分子体系算法及计算机软硬件的发展为分子模拟方法的发展奠定了坚实的基础。

分子模拟技术在医药和材料方面有着广泛的应用,它不仅可以模拟分子的静态结构,还可以模拟分子的动态行为(如氢键的缔合与解缔、吸附、扩散等):借助分子模拟技术,研究人员可以模拟实验方法还无法考察的现象与过程,从而发展新的理论;研究化学反应的路径、过渡态、反应机理等十分关键的问题;代替以往的化学合成、结构分析、物性检测等实验而进行新材料的设计,可以缩短新材料研制的周期,降低开发成本;还可以模拟分子体系的各种光

谱(如晶体及非晶体的 X 射线衍射图、低能电子衍射谱等),使我们能够更合理地解释实验结果,进行产品的结构解析。

本文对分子模拟技术作了简要的介绍,并将其在与石油相关的油田化学、催化剂研制、高分子设计、化学工程及重质油特征研究等方面的应用进行综述。

二、分子模拟技术简介

分子模拟是以计算机为工具,在原子水平上建立分子模型用以模拟分子的结构与行为,进而模拟分子体系的各种物理化学性质^[25]。具体而言,就是先在计算机屏幕上构建分子模型,包括对所研究对象的原子位置的详细描述和建立分子间相互作用力方程,然后用恰当的统计力学关系对分子的位置和

收稿:2002 年 12 月,收修改稿:2003 年 3 月

³ 通讯联系人 e2mail:caob@bjpeu.edu.cn

运动情况进行统计平均以求算所需的宏观性质。分子模拟技术包括量子力学、分子力学、蒙特卡洛和分子动力学等方法^[1]。

量子力学^[4,6] (简称 QM) 认为微观粒子运动服从 Schrödinger 方程, 分子或原子处于 (稳) 定态的 Schrödinger 方程为本征值的方程: $H = E$ 。式中: H 表示 Hamilton 算符; ψ 表示本征函数, 即描述体系状态的波函数; E 表示相应的本征值, 即体系的总能量。基于严格地不借助任何经验参数求解 Schrödinger 方程的方法一般称为从头计算方法 (first principle method *ab initio*)。对于多原子的大分子, 采用从头算需要大量时间以及很高的计算机配置, 因此人们对 Schrödinger 方程从波函数、Hamilton 算符和积分三个层次进行合理的简化以减少计算量, 从而得到大量的半经验计算方法^[5] (如 HMO、ZDO、MN2DO、AM1、PM3 等)。原则上量子力学的计算结果可以从本质上阐明分子的构象以及分子间的相互作用。但是用它进行结构优化时, 往往只是局部优化, 得到的优化结构与起始构象有关, 如果对起始构象考虑不够, 往往不能达到能量的最低点。

分子力学^[1,3] (简称 MM) 的基本思想是用经典牛顿力学寻找分子平衡构型和能量。分子力学的关键是如何准确表达分子力场这一核心概念。分子力场是原子尺度上的一种势能场, 它的基本理论就是分子力场由分子内相互作用和分子间相互作用两大部分构成, 分别对应于键伸缩、键角弯曲、扭转运动、耦合相互作用以及 van der Waals 相互作用和静电相互作用等。现在有许多广为使用的力场方法^[7]: MM1PMMP1、MM2PMMP2、Amber、Tripos、CHARMM、Universal 等。分子力学的计算中不考虑电子运动状态, 系统的势能仅仅与体系中原子核的空间坐标相关, 分子可以看作是通过具有不同弹性 (力常数) 的弹簧将各个球 (原子) 连接起来的球及弹簧体系。分子力学计算的优点是概念简单、计算速度快, 可以处理较大的体系, 对处理分子构象、分子热力学性质等的计算已取得了成功, 但分子力学不能提供和电子分布相关的性质。

蒙特卡洛法^[1,3] (简称 MC) 的基本模拟过程是在一定系综条件下, 将系统内粒子进行随机的位移、转动, 或粒子在两相间转移位置。根据给定的分子位能函数, 进行粒子间内能的加和, 采用 Metropolis 取样方法, 生成一系列体系的微观粒子随机构型, 从而逐渐趋近于平衡时的 Boltzmann 分布。它的优点是取样的构型比较恰当, 对于低能量的构象取样概率

大, 能比较简单地解决多维或因素复杂的问题。但由于 MC 模拟的粒子位移是虚拟的, 不代表粒子的真正运动历程, 所以该法不能用于传递性质的模拟。

分子动力学方法^[1,3] (简称 MD) 的基本模拟过程是在一定系综及已知分子位能函数条件下, 从计算分子间作用力着手, 求解牛顿运动方程, 得到体系中各分子微观状态随时间真正的变化, 再将粒子的位置和动量组成的微观状态对时间平均, 即可求出体系的压力、能量、粘度等宏观性质以及组成粒子的空间分布等微观结构。该方法既可计算体系的平衡性质, 也可计算体系的各种动力学性质。分子动力学方法的优点在于它能跨过较大的能垒, 在温度 T 时, 每一个自由度可以跨越 kT 的能垒 (温度越高, 跨越的能垒越高)。因此可以通过升温搜索更大的构想空间, 尽可能真正找到最低能量构象。分子动力学方法的缺点是不适用于分子过大的体系, 即使是很小的能垒, 跨越的时间也要超过模拟时间, 得不到真实的结果。

有关分子模拟的详细介绍参见相关专著^[1-5]。分子模拟的作用主要集中在两个方面: 对分子在运动中的宏观性质的模拟和研究单个分子内部结构与其性能之间的关系, 根据结构与性能的关系实现分子设计^[8]。

在与石油相关的油田化学、催化剂研制、高分子设计、化学工程及重油特征化等领域, 分子模拟技术有着越来越广泛的应用, 许多石油公司和科研院所都已经开始大量运用分子模拟技术来开展研发工作。

三、分子模拟技术在油田化学方面的应用

当前, 由于勘探难度的增大以及单井开采深度的增加, 利用常规的研究方法已很难洞察地下的复杂情况。借助分子模拟这一工具, 在分子水平上研究油气生产中一些化学现象的微观本质和设计油田化学剂, 可以很好地加深石油工作者对地下情况的进一步认识^[9]。

1. 对粘土矿物的膨胀情况的研究

粘土矿物是油气勘探开采活动的直接作用对象, 如何防止粘土膨胀、分散和运移是油气钻采作业应首先考虑的问题。Delville 用巨正则系统蒙特卡洛方法研究了水分子在粘土表面的吸附特性^[10] 和粘土层间水的性质^[11]。Shell 公司的研究人员则用分子动力学和蒙特卡洛两种方法研究了蒙脱石的水化膨胀机理^[12], 结果表明富粘土矿物在底面间距上

有 4 个稳定态,分别为 0197nm、1120nm、1155nm、1183nm。该模拟结果能与实验数据很好地吻合。

2. 模拟碳酸盐矿物的结晶生长和表面形态

碳酸盐矿物对于判断油气的沉积环境十分重要,其结晶和表面生长一直是粘土矿物学研究的重要课题。Parker 等人^[13]利用 BIOSYM 公司的分子图形学软件,基于能量最小化原理进行了能预测碳酸盐矿物的表面结构、形态和生长速度的计算机模拟,并考察了温度对自由能、热容等热力学性质的影响,根据固体的 Born 模型计算了原子间相互作用势,在原子级水平上探测了表面结构;还研究了外加剂和不纯物质对表面结构和结晶生长的影响,解释了磷酸盐抑制成核的机理。

3. 胶束模型的分子动力学模拟

表面活性剂对于油气开采起着举足轻重的作用,但对表面活性剂形成的胶束内部结构还缺乏清楚的认识。Karaborni 等人^[14]用分子动力学模拟方法研究了链长和端基性质对胶束内部结构、胶束形状以及胶束内部链构象的影响。模拟结果表明,胶束聚集体的结构类似烃,胶束内部结构取决于端基大小、链的长度和胶束溶剂相互作用。

4. 微乳液平衡态性质的模拟

在油水表面活性剂形成的三元体系中,油、水、微乳液共存的三相平衡问题是一个涉及统计力学的问题。Larson^[15]和 Gunn^[16]分别根据网格模型用蒙特卡洛方法对油、水、表面活性剂形成的微乳液相的平衡态性质进行了模拟,并据此计算了表面张力和扩散系数等,所得结果与实验数据能很好地定性甚至定量吻合。

5. 模拟分子在多孔介质中的扩散

小分子和大分子在多孔介质中的扩散和传输对于色谱、过滤和三次采油等问题的研究十分重要。Sorbie 等人^[17]根据网格模型利用蒙特卡洛方法模拟了小分子示踪剂(氯化物)和大分子(黄胞胶)在多孔介质中的运动性质,结果表明大分子在一定的流速区比小分子更易分散。Meyer 等人^[18]用分子模拟方法研究小分子在液-液界面的扩散性质时发现,小分子在界面区的扩散是各向异性的。

6. 辅助油田化学剂分子设计

根据现场工艺要求和地质条件设计油气开发、开采、集输用化学剂一直是油田化学领域中的热门研究课题,也是油田化学家面临的主要任务之一。但由于实验手段的限制,油田化学家不可能看到油田化学剂如何在其所作用的环境中起作用,因而在

设计上大多凭借经验和推测。分子模拟技术以其对分子的结构、分子间相互作用与运动行为的精确描述以及清晰的图像和动画的显示而成为解决这类问题的有力工具。利用分子模拟技术中的三维 QSAR 分析技术,可以辅助新产品的开发并预测其物理与化学性质。据报道^[19],国外在 1990 年已首次将分子模拟技术用于油田化学剂分子设计,但迄今为止还很少有公开报道。

随着世界范围内油气资源的日益枯竭,寻找新储量和挖掘老油田的潜力已成为世界各产油国油气生产的主要举措。据预测^[20],我国的油田化学发展的趋势是:从宏观研究向微观研究转变;从平衡态研究向非平衡态研究发展;从定性研究向定量研究深入。可以相信,引入分子模拟等计算化学方法和软件来定量和半定量地研究油田化学和相关领域中的问题,将是我国油田化学的一大发展方向。

四、分子模拟技术在催化剂研制方面的应用

在石油炼制与化工领域中,催化剂的使用是非常普遍的,它的性能优劣将直接影响整个行业的效益。因此,如何设计研制经济、高效的催化剂将是广大科研工作者的一项重要任务,分子模拟技术无疑可以为科研工作者节省大量繁琐的重复摸索实验,为该方面的研究提供了一种全新的工具^[21]。

1. 研究催化剂吸附和扩散

催化剂的吸附和扩散性质对确定催化剂所能达到的选择性是十分重要的。以前由于缺乏进行预测的理论根据,每一个有研究价值的体系的扩散系数必需通过实验测定。分子模拟技术的发展及应用,为研究催化剂的吸附和扩散性质、温度对扩散系数的影响、选择合适的催化剂提供了优良的工具^[22]。

Horst^[23]等考察了具有二维孔结构的全硅沸石催化剂 DD3R 对低碳烃类的分离效果,通过专门的分子模拟方法计算出气体分子在 DD3R 笼中的吸附能以得到溶解系数,计算出扩散能垒以得到扩散系数,将溶解系数和扩散系数结合可以最终得到不同烃类在 DD3R 中的渗透系数。计算结果可以用于指导具有特殊分离功能的分子筛的设计,例如从混合烃类中分离出 1,3 丁二烯和丙烯。

苯与聚丙烯的烷基化反应是一个重要的石油化工过程,其产物异丙基苯用于酚与酮类产品的合成中。传统的工业化过程使用 AlCl_3 或“固体磷酸”催化剂,在安全性、腐蚀及废物处理等方面存在诸多问题,避免这些问题的一个有效途径就是使用分子筛

催化剂。最近几年已经开发出了一些这样的催化剂如 FAU、MOR 及 沸石等等。Millini^[24] 采用 MSI 软件的 Solids Docking 模块计算了异丙基苯和该反应的副产物在上述分子筛中的能量最低的扩散路径,上述所有分子筛均显示出了对产品的形态选择性。

2. 催化剂结构的解析

利用分子模拟对催化剂进行设计应该是建立在对催化剂表面微观结构的深入了解基础之上的,目前仍然需要使用经验方法来确定催化剂的表面参数,基于量子化学的从头计算法可以作为有效的辅助方法。Santos 等^[25] 利用量子化学中 PM3 方法,结合 NMR 实验数据对钨复合催化剂进行模拟计算,得到多种配体交换后的复合体的结构参数,很好地预测了催化剂的结构特性,大大节约了实验时间。Ka2 churovskaya 等^[26] 对 VOxPtO2 催化体系进行一系列的计算,通过模拟不同价态的 V 离子以及取代不同位置的 Ti、V 离子,得到相应的簇结构以及八面晶体催化剂中各层的变化信息,发现第二层在装填过程中起决定作用,这一结果对于催化剂的设计具有直接的指导意义。

3. 新型催化剂的设计

由于分子模拟技术对催化剂尤其是分子筛催化剂研究开发工作卓有成效的帮助,它已经成为催化剂设计专家们手中重要的工具。

(1) 以现有的分子筛数据库所提供的已知的分子筛结构及其有关参数,考察现有分子筛是否符合所要解决的具体问题的要求,提高搜索可能的分子筛结构的速度,减少该过程的费用。

Waghmode 等^[27] 在择形亲电取代生成二甲苯的过程中辅以分子模拟技术,以能量最小原理为依据,分别考察了二甲苯的各种异构体在 ZSM25、丝光沸石以及 MCM22 沸石中的反应,发现分子的尺寸和大小同催化剂的孔结构一样对择形亲电取代过程有着决定性作用,这从分子水平上为实验现象提供了理论解释。Broadbelt 等^[28] 认为利用分子模拟技术可以从多个方面确定分子筛的框架结构并对其进行精修,可以得到晶胞参数、原子位置、原子占有率和温度因子等数据,例如利用与已发表的结构或模拟实验数据进行结构精修。Dagade 等^[29] 对甲苯的硝化反应进行计算,模拟出 沸石上不同硝酸浓度对甲苯硝化反应的影响,可以对其择形选择性进行预测,并发现向沸石中添加铝元素可以增加酸性从而有助于催化剂活性的提高。

(2) 利用分子模拟技术可以直观和方便地“观

察”到分子筛的吸附和扩散现象以及温度等因素对吸附的影响,可以考察分子筛催化剂的催化机理,有目标地设计新型高效的分子筛催化剂。

Duan^[30,31] 利用半经验法 ZindoP1 和 UHF 方法考察加拿大 Athabasca HGO 在加氢催化剂表面活性位上的吸附及吸附活化后反应物的加氢反应过程,对原料分子和催化剂的作用有了比较清晰和直观的了解,进一步指导研制了针对 Athabasca HGO 的具有良好脱硫脱氮性能的 CYP 和 BP2 加氢催化剂。Davies^[32] 将分子模拟方法与孔尺寸分布分析相结合,以甲烷和乙烷在催化剂内部的吸附为考察对象,导出微孔催化剂中气体吸附平衡方程,并用此方程预测其它气体在微孔催化剂中的吸附平衡,得到了实验结果的验证。

五、分子模拟技术在高分子设计方面的应用

高分子材料是化工行业的一项重要产品,在油田化学中也有相当广泛的应用,因此如何有效地指导高分子材料的开发、设计和生产是化工行业的主要任务之一^[33]。虽然分子模拟技术对药物高分子的设计已经证明有很好的效果,但由于化工行业高分子的设计是一个结构十分复杂的合成问题,往往还要涉及到催化剂的选择,这些都是难度极大的课题,但利用分子模拟进行高分子设计的确是一个极吸引人的研究方向。

11 材料的结构表征和性质解析

分子模拟目前在弹性材料的结构表征和性质的解析及预测方面起着越来越重要的作用,其在该领域中的应用主要包括以下几个方面:

(1) 对表现出可逆转弹性性质的材料的开发而进行的对凝胶过程的模拟,其目的在于充分表征溶胶相的量、构成以及凝胶相的结构,以预测它们的模量。Rosa 等^[34] 在考虑分子间及分子内氢键作用的基础上,模拟表征溶胶相聚烯丙醇和聚乙烯醇的特征尺寸及溶解度参数,并通过与固相的 NMR 数据相比较,可以得到聚烯丙醇和聚乙烯醇的流动性能,与实验结果有良好的吻合性。Cavalda^[35] 利用现有数据库中的结构,采用 Monte Carlo 法对多孔碳气凝胶进行计算,得到了系统的孔结构模拟数据,这为研究多孔分子中气体的吸附和扩散提供了一定的基础。

(2) 高聚物的结晶目前也是一个引人注目的研究方向^[36]。Windle^[37] 等发展了一些模型来模拟含两种可结晶组分的共聚物链的序列。Madkour^[38] 用 Monte Carlo 法研究了二甲基硅氧烷和二苯基硅氧烷

的共聚结晶。Hirst 等^[39]通过分子模拟预测多晶形物与溶液之间的相互作用能,提出了 HMX 多晶形物的形态学理论。

(3) 某些高分子材料因其具有很好的透气性能而被考虑应用在气体分离工作中,通常考察的高分子材料有无定形聚乙烯和聚二甲基硅氧烷^[40]。Heuchel 等^[41]研制开发了专门的软件包用于模拟不同气体在聚酰亚胺膜中的分离性能,实验结果验证了模拟的准确性,该模拟软件可以很好地预测聚酰亚胺膜对不同气体的选择性。Tocci^[42]采用分子动力学方法计算气体分子在聚丁酮膜中的传递系数和溶解系数,进而判断气体在其中的扩散性能。

(4) 研究共聚物的结构和性能的关系。Subramanian^[43]等用分子模拟技术研究理想的支化的乙烯 2 丙烯 (EP) 共聚物的结构,发现和线性共聚物相比,支化共聚物具有较小的回转半径,和溶剂的相互作用较小,粘度较低。EP 共聚物经常被用于调整各种润滑剂(如内燃机油)的粘温性能^[44],该项研究具有很强的实用价值。Gestoso 等^[45]从原子水平上考察了氢键作用与非晶态聚合物性能之间的关系,根据溶解度参数和回转半径构建不同结构的聚苯乙烯分子。通过计算骨架、苯环上不同方位的氢键作用,发现氢键比例为 63% 且具有各向同性的结构最可能稳定存在,红外光谱的结果验证了模拟的结果。

2. 高分子共混体系的预报

通过共混的物理方法得到具有工程上要求的特定物理性质的高分子材料而无须再去进行具有类似性质的共聚物的设计。目前,尚没有简单可循的方法来判断哪些高分子能够共混,从经验上可以提出很多共混的高分子组分的方案,要从实验上(包括化学合成、结构鉴定和物性检验等环节)寻找有效的方案,费用很大。用分子模拟的方法来判断哪些高分子能够共混,会极大地缩短所用的时间。

Ennari 等^[46]将分子模拟技术用于含水 35% (w%) 无定形高分子电解质的寻找,首先根据实际需要提出了两种高分子体系:聚氧化乙烯和磺酸阴离子改质聚氧化乙烯,通过计算两种体系的离子扩散系数和电导率,再扩展到不同含水量的类似体系,可以很好地判断该物质的导电性能。对于质子型高分子电解质的导电性能判断,分子模拟同样可以提供极具参考价值的信息。Duca^[47]采用分子动力学方法对聚丙烯酸共聚物进行模拟研究,发现钙离子是很好的单体捕捉物,并考察了不同浓度的钙离子对共聚体的影响。Ahjopalo 等^[48]利用分子力学和分

子动力学方法,研究金属茂催化剂作用下乙烯与不同的功能共聚单体反应的过程,考察了乙烯双键与功能团之间空间距离的影响,与实验结果有很好的吻合。

六、分子模拟技术在化学工程方面的应用

炼油化工行业中大量的生产装置(如常减压蒸馏、催化裂化、乙烯裂解等)中广泛存在着分离和反应过程。这两个过程以及化工新技术的开发和设计都需要提供在各种条件下系统的热力学性质、传递性质及反应动力学性质,而这些从根本上来说都是分子的性质,决定于分子的结构和相应的分子间相互作用,分子模拟技术无疑可以在这方面提供很好的辅助作用^[49,50]。

1. 分子模拟用于建立状态方程

目前已有众多的立方型状态方程普遍用于化工过程的设计与优化,但这些方程大多属经验或半经验方程^[51]。20 世纪 90 年代以来,研究人员借助分子模拟技术发展了几类状态方程^[52]。一类以统计缔合流体理论和硬球链理论为基础的状态方程(如 SAFT^[53]和 EOSCT^[54]),可用于链状流体和氢键缔合流体的 PVT 计算,现已为国内外普遍关注和应用。另一类是用统计力学平均球近似方法求解 Ornstein Zernike 积分方程而得到的状态方程,可用于 Yukawa 流体的 PVT^[55]计算。这些状态方程的建立过程,都需要模型流体的分子模拟数据(如内能、压缩因子等)来验证。还有一类状态方程是在硬球一阶微扰理论基础上,直接从 Lennard Jones (简称 LJ) 流体的分子模拟数据回归得到的维里展开多参数状态方程,如 Kolafa Nezbeda 状态方程(简称 KNEOS),该方程覆盖了很大温度范围($T = 7 T_c$, T_c 为临界温度)的 LJ 分子模拟数据^[56]。

由上可见,要获得高精度的具有统计力学基础的状态方程,必须在很宽的温度和密度范围内获得相当数量各种模型流体的分子模拟数据。目前对 LJ 流体已搜集有大量分子模拟数据,对 Stockmayer 流体也已搜集有一定数量的分子模拟数据^[58-61]。对分子结构简单、位能函数已知的体系,现已可采用分子模拟方法预测二元以及三元体系的相平衡;但对离子偶极流体混合物的分子模拟数据还很缺乏,亟待充实。所以目前由统计力学微扰理论和平均球近似建立的电解质非原始模型状态方程还很不完善,有待于进一步研究改进。

2. 用分子模拟研究界面

分子模拟不仅能测定主体流体内分子的近程有序(即所谓局部组成),还能测定相界面的分子分布。对纯流体垂直于气液界面的分子密度剖面分布及界面层厚度,均可从分子模拟得出的双曲正切函数表示,还可用分子模拟获得界面张力数据;也可以采用密度泛函理论与 SAFT 状态方程^[63],采用状态方程中的微观参数预测纯流体的表面张力和液液不互溶体系的界面张力。但此种计算仅能获得链节数沿垂直界面的分布,不能得出链状分子在界面附近的几何构型,后者必须借助于分子模拟。研究表明,两亲链状表面活性剂在正烷烃和水界面处,亲水基团朝向水相,亲油基团朝向油相,但链状分子在界面上并非直立的(即不等于 90°),统计平均角(与界面平行的夹角)的余弦 $\cos \theta = 0.173$,即 $\theta = 43.11^\circ$,此夹角还与表面活性剂浓度及链长有关^[65]。

以上研究所采用的位能函数都非常简单,值得推荐。采用分子模拟可同时从微观和宏观研究固体表面上的吸附现象。如用 MC 法模拟分子在固液界面的吸附性质,可测定吸附层厚度、分子构型分布、表面覆盖率等一般实验难以获得的信息,如在石墨表面以及在石墨狭缝内用分子动力学方法研究沉积 Pt 的聚集分布、形态、沉积量、分子扩散系数以及氧的吸附等温线,这些研究对制备以石墨为载体的高活性 Pt 极有参考价值^[66];采用 MC 方法可以模拟甲烷在活性炭孔中的吸附性质^[67],为纳米微孔材料储存及输送天然气提供重要操作参数。

3. 用分子模拟研究分子扩散性质

分子扩散系数是化工传质过程中最重要的物性参数之一,目前扩散系数数据的取得主要通过实验测定或经验公式估算。统计力学理论计算还很不完善,仅能用于稀薄气体,MD 分子模拟已成为取得传递性质数据的重要手段及建立理论模型的主要依据。模型流体(硬球、方阱以及 LJ 流体)的自扩散系数方程首先是从搜集大量分子动力学数据拟合得到的^[68],后来又在 Enskog 硬球流体方程基础上,用 MD 模拟数据分别拟合硬球及硬球链流体的校正函数,从而得到可用于实际的球形和链状 LJ 分子(C 原子可达 154 个)的自扩散系数的理论方程^[69]。将 Enskog 的稠密硬球方程与电解质原始 MSA 相结合,即可得到电解质离子在水中的自扩散系数方程。MD 分子模拟方法除了用于建立理论模型外,还可直接测定中性分子、离子和带电胶体粒子的自扩散系数和互扩散系数。研究表明,在超临界条件下,进行扩散系数的 MD 测定是可靠而易于实现的,它可代替

昂贵的实验设备^[70,71]。

七、分子模拟技术在重质油特征研究方面的应用

要想对宝贵的石油资源进行合理的加工和利用,了解和掌握它们的物理化学特性(即进行准确的特征化)是首要基础。分子结构对重油大分子的物理化学性质有着重大影响,也决定了它的加工性能如催化加工性能。催化加工过程中的关键步骤是将所要加工的重油大分子吸附到催化剂的表面上,因而重油大分子的空间结构和对催化剂的空间取向就非常关键。通过分子模拟可以较为准确地判断出重油大分子在催化剂表面的空间位阻,从而可以得到重油的可加工性能。

石油大学最近将分子模拟技术应用于重质油特征研究方面,研究了许多决定渣油物性、催化裂化及催化加氢反应特性的分子结构特性,并从微观角度探索了反应物分子在反应过程中所发生的变化。

(1) 利用分子模拟技术对加拿大 Athabasca 油砂沥青超临界萃取分馏残渣组分的化学分子结构进行了研究,在 Zhao^[72]所建立的分子二维平均结构基础上,分别选取长度不同的桥链,构建了 Athabasca 油砂沥青残渣组分的三维平均结构,并采用 MM 和 MD 方法得到能量最低即最稳定的构象。同时根据分子模拟研究预测沥青质残渣中最有可能存在的桥链长度为 C5 到 C7 的桥链^[73]。

(2) 在石油大学建立的分子二维平均结构基础上,分别构建了具有不同分布和不同长度侧链的大庆 1 号窄馏分结构,并采用了 MM 和 MD 方法得到最稳定的构象。确定了具有最大侧链分布系数 F_d 和最小的侧链长度系数 F_L 的分子具有最低的势能和稳定的结构,是实际中最有可能存在的。在此研究基础上,分别构建了国内外渣油 216 个窄馏分的最低能量的三维结构。使用 HyperChem 动态数据交换功能(DDE)实现了分子结构从二维到三维的批量转化,并计算得到与之相对应的各种三维类参数:结构参数、拓扑指数和量子化学参数。结合以前所测得的物性参数,建立了数据量大且分布广泛的渣油数据库^[74]。

(3) 在得到了各渣油窄馏分大量三维结构基础上,提出了表征分子结构特征的拓扑类指数——分子连接性指数,并加入 HPC 比对其进行修正,得到了修正后的分子连接性指数 K_M , K_M 可以很好地反

应分子结构的特性。用其建立的分子结构与性能之间的 QSAR 方程,可以很好地预测渣油的物性、组成和催化裂化及热裂化反应特性。

(4) 对噻吩催化裂化脱硫反应机理进行了量子化学研究,得到了噻吩裂化的反应途径,与实验结果相吻合,证明了其反应路径的正确性。并对噻吩、32 甲基噻吩和 2,5 二甲基噻吩进行比较研究,确定了它们反应速度由大到小分别为:2,5 二甲基噻吩、32 甲基噻吩、噻吩,与实验结果一致。

(5) 从微观角度对喹啉加氢脱氮过程进行研究,通过固定催化剂晶胞结构参数确定加氢反应坐标,建立有效的加氢反应模型。通过自编程序控制 H 原子沿反应坐标加氢过程的反应步长,得到沿 H2C 原子距离变化的反应物能量变化曲线,从而求出反应所需的活化能 E ,根据活化能最小原理,有效地判断催化剂的活性^[77]。

八、结 束 语

随着计算机技术的不断发展,分子模拟方法的推广和应用日益受到石油化工行业科研工作者的重视。我们相信,随着分子模拟技术的不断发展以及石油工业研究的不断深入,两者的关系将更加紧密。分子模拟技术对油田化学、化工生产过程以及石油产品的结构特征等方面的研究将会有更为明显的和不可替代的作用。

参 考 文 献

- [1] Leach A R. Molecular Modeling: Principle and Application. London: Addison Wesley Longman Limited, 1996
- [2] Frenkel D, Smit B. Understanding Molecular Simulation: from Algorithms to Applications. San Diego: Academic Press, 1996
- [3] 俞庆森, 朱龙观. 分子设计导论. 北京: 高等教育出版社, 2000
- [4] 唐敖庆, 扬忠志, 李前树. 量子化学. 北京: 科学出版社, 1982
- [5] 王志中, 李向东. 半经验分子轨道理论与实践. 北京: 科学出版社, 1981: 16—24
- [6] 徐昕 (Xu X), 王南钦 (Wang N Q), 吕鑫 (Lv X) 等. 化学进展 (Progress in Chemistry), 1996, 8 (1): 30—42
- [7] 杨频 (Yang P), 张士国 (Zhang S G). 化学通报 (Chem. Bull.), 1990, (6): 1—5
- [8] Gubbins K E, A Z. Chemical Engineering Progress, 1989, (10): 23—27
- [9] 冯玉军 (Feng Y J). 油田化学 (Oilfield Chemistry), 1998, 15 (1): 70—75
- [10] Delvill A, Sokolowski S. J. Phys. Chem., 1993, 97: 6261—6271
- [11] Delvill A. J. Phys. Chem., 1993, 97: 9703—9712
- [12] Karaborni S. Science, 1996, 271 (23): 1102—1105
- [13] Parker S C, Titiloye J O. Phil. Trans. Royal Soc., 1993, A334: 37—48
- [14] Karaborni S, Connell J P. J. Phys. Chem., 1990, 94: 2624—2631
- [15] Larson R G, Seriven L E. J. Phys. Chem., 1985, 89: 2411—2420
- [16] Gunn J R, Dawson K A. J. Phys. Chem., 1992, 96: 3152—3165
- [17] Sorbie K S, Clifford P J. Chem. Eng. Sci., 1991, 46: 2525—2542
- [18] Meyer M, Mareschal M. J. Phys. Chem., 1988, 92: 1067—1073
- [19] Siam K S, Gdanski R D. Oils & Gas, 1991, 8: 54—56
- [20] 罗平亚 (Luo P Y). 石油高等教育 (Petroleum Advanced Education), 1997, 2: 1—9
- [21] 黄遵南 (Huang Z N), 廖代伟 (Liao D W), 张鸿斌 (Zhang H B) 等. 计算机与应用化学 (Computers and Applied Chemistry), 1997, 14 (1): 12—16
- [22] 李永旺 (Li Y W), 马文平 (Ma W P), 孙予罕 (Sun Y H) 等. 化学学报 (Acta Chimica Sinica), 1998, 49 (5): 9—16
- [23] Horst J H, Bromley S T, Rosmalen G M, et al. Microporous and Mesoporous Materials, 2002, 53 (1P3): 45—57
- [24] Mlini R. The Catalytic Behavior of Zeolites in Cumene Synthesis. Cambridge: MSI Application Index, 1997
- [25] Santos J M, Formiga A B, Figueroa2Villar J D. Journal of Molecular Structure, 2002, 608 (2P3): 143—149
- [26] Kachurovskaya N A, Mikheeva E P, Zhidomirov G M. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2002, 178 (1P2): 191—198
- [27] Waghmode S B, Bharathi P, Sivasanker S, et al. Microporous and Mesoporous Materials. 2000, 38 (2P3): 433—443
- [28] Broadbelt L J, Snurr R Q. Applied Catalysis A. 2000, 200 (1P2): 23—46
- [29] Dagade S P, Waghmode S B, Kadam V S, et al. Applied Catalysis A: General. 2002, 226 (1P2): 49—61
- [30] Aijun D, John A, Dalai A K. Symposium of the 224th ACS Meeting, Boston, America, 2002
- [31] Aijun D. Petroleum Science, 2002, 5 (1): 44—48
- [32] Davies G M, Seaton N A. AIChE Journal, 2000, 46 (9): 1753—1768
- [33] 张金利 (Zhang J L), 武传杰 (Wu C J), 王一平 (Wang Y P) 等. 化工进展 (Chemical Industry and Engineering Progress), 2002, 21 (4): 239—242
- [34] De La Rosa A, Heux L, Cavaill   J Y. Polymer, 2002, 43 (21): 5665—5677
- [35] Gavalda S, Kaneko K, Thomson K T, et al. Colloids and Surfaces A, 2001, 187P188: 531—538
- [36] Myerson A S. Molecular Modelling Applications in Crystallization. Cambridge University Press, 1999
- [37] Windle A H, Hanna S. Polymer, 1988, 29: 207
- [38] Madkour T. Ph D Thesis in Chemistry, University of Cincinnati, 1993

- [39] Horst J H, Kramer H J, Rosmalen G M, et al. *Journal of Crystal Growth*, 2002, 237P239 (3): 2215—2220
- [40] Tanaka M, Yamamoto R. *Computer Aided Innovation of New Materials*. Amsterdam: Elsevier, 1993
- [41] Heuchel M, Hofmann D. *Desalination*. 2002, 144(1P3): 67—72
- [42] Tocci E, Hofmann D, Paul D, et al. *Polymer*, 2001, 42 (2): 521—533
- [43] Subramanian P S. *Macromolecular Reports*, 1995, 32 (suppl. 5&6): 717
- [44] Patnaik S S, Pachter R. *Polymer*, 2002, 43 (2): 415—424
- [45] Gestoso P, Brisson J. *Computational and Theoretical Polymer Science*, 2001, 11 (4): 263—271
- [46] Ennari J, Neelov I, Sundholm F. *Polymer*, 2001, 42 (19): 8043—8050
- [47] Duca J S, Hopfinger A J. *Computational and Theoretical Polymer Science*, 1999, 9 (3P4): 227—244
- [48] Ahjopala L, L^ofgren B, Hakala K, et al. *European Polymer Journal*, 1999, 35 (8): 1519—1528
- [49] 杨友麒 (Yang Y L). *化工进展 (Chemical Industry and Engineering Progress)*, 1996, (3): 1—7
- [50] 李以圭 (Li Y G), 刘今晨 (Liu J C). *现代化工 (Modern Chemical Industry)*. 2001, 21 (7): 10—13
- [51] 吕家桢 (Lv J Z), 陆小华 (Lu X H), 周健 (Zhou J) 等. *化工学报 (Journal of Chemical Industry and Engineering)*, 1998, 49 (增刊): 65—70
- [52] De Pablo J J, Escobedo F A. *AIChE Journal*, 2002, 48 (12): 2716—2721
- [53] Huang S H, Radosz M. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1990, 29 (11): 2284—2294
- [54] Liu H L, Hu Y. *Fluid Phase Equilibria*, 1996, 122: 75—97
- [55] Duh D M, Mier Y, Teran L. *Mol. Phys.*, 1997, 90 (3): 373—379
- [56] Kraska L, Nezbeda I. *Fluid Phase Equilibria*, 1994, 100: 1—34
- [57] 胡英 (Hu Y), 刘洪来 (Liu H L). *化学进展 (Progress in Chemistry)*, 1995, 7 (3): 235—249
- [58] Kraska T, Gubbins K E. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1996, 35 (12): 4727—4737
- [59] Liu Z P, Li Y G, Chan K Y. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2001, 40 (3): 973—979
- [60] Liu Z P, Li Y G, Lu J F. *Fluid Phase Equilibria*, 2000, 173: 189—209
- [61] Liu W B, Liu Z P, Li Y G, et al. *Fluid Phase Equilibria*, 2001, 178: 45—71
- [62] Myerson A S. *Molecular Modeling Applications in Crystallization*. New York: Cambridge University Press, 1999
- [63] Waghmode S B, Bharathi P, Sivasanker S, et al. *Materials*, 2000, 38 (2P3): 433—443
- [64] Alejandre A, Tildesley D J, Chapela G A. *Molecular Physics*, 1996, 85 (3): 651—663
- [65] Smit B, Schlijper A G, Rupert L M, et al. *J. Phys. Chem.*, 1990, 94 (18): 6933—6935
- [66] Lee M, Chan K Y, Nicholson K, et al. *Chem. Phys. Lett.*, 1999, 307: 89—94
- [67] 曹达鹏 (Cao D P), 高广图 (Gao G T), 汪文川 (Wang W C). *化工学报 (Journal of Chemical Industry and Engineering)*, 2000, 51 (1): 23—29
- [68] Liu H Q, Silva C M, Macedo E A, et al. *Chem. Eng. Sci.*, 1998, 53 (13): 2403—2422
- [69] Yu Y X, Gao G H. *Fluid Phase Equilibria*, 1999, 166: 111—124
- [70] Zhou J, Lu X H, Wang Y R, et al. *Fluid Phase Equilibria*, 2000, 172: 279—291
- [71] Xiao J, Lu J F, Chen J, et al. *Chin. Phys. Lett.*, 2001, 18 (7): 847—849
- [72] Zhao S Q, Yang G H, Wang R A. *Journal of Supercritical Fluid*, 1995, (8): 15
- [73] 高金森 (Gao J S), 徐春明 (Xu C M). *化工学报 (Journal of Chemical Industry and Engineering)*, 2003, 54 (1): 9—13