

丁醇和高级烷烃气液相平衡的分子模拟

张新波 刘庆林*

(厦门大学 化学化工学院 化学工程与生物工程系, 福建 厦门 361005)

摘要 用 Gibbs 系综的 Monte Carlo 法模拟了正丁醇、正己烷和正丁醇-正庚烷体系的气液相平衡。在恒定压力 0.496 6 MPa、0.294 0 MPa 和 0.1 MPa 下, 分别采用恒温恒压的 Gibbs 系综(NPT-Gibbs)模拟了不同温度下的气液相平衡。计算结果表明, 模拟的数据比较准确, 在一定温度范围内与实验结果吻合。

关键词 分子模拟 Gibbs 系综法 相平衡 正丁醇 正己烷 正庚烷

Vapor-Liquid Equilibrium of 1-butanol-Alkanes System by Molecular Simulation

Zhang Xinbo Liu Qinglin

(Department of Chemical and Biochemical Engineering College of Chemistry & Chemical Engineering, Xiamen University, Fujian Xiamen 361005)

Abstract The Vapor-Liquid equilibrium of 1-butanol/hexane and 1-butanol/heptane was measured by using Gibbs ensemble. The equilibrium data were obtained by the NPT-Gibbs at the pressures of 0.4966 MPa, 0.2940 MPa and 0.1 MPa. Comparing to the experimental data, the simulation results were quite good in some temperature range.

Keywords Molecular simulation Gibbs ensemble Vapor-Liquid equilibrium 1-butanol hexane heptane

一般来说, 由于较长链状烷烃分子的热稳定性很差, 它们的气液相平衡数据和临界性质是很难从实验上测得的。此外, 醇和烷烃体系是由极性和非极性分子组成的, 分子间的作用力相差很大, 因此用热力学模型描述它们的性质都不够准确^[1]。然而, 在进行化学过程设计时, 这些数据又是非常重要的参数。Panagiotopoulos^[2,3]于 1987 年提出了最著名的 Gibbs 系综方法, 该方法为分子模拟计算气液相平衡最理想的方法。并且, 近几年提出的可以比较好地描述烷烃和一元醇的联合原子力场(NERD 力场)^[4,5]为计算一元醇和烷烃混和物体系的气液相平衡提供了必要的条件。

郭明学等^[6]采用 Gibbs 系综方法研究了 Ar、CH₄ 的一元体系气液饱和性质。刘洪来等^[7]用 Widom 实验粒子方法研究了链状分子的相平衡。金文正和汪文川^[8]运用 Gibbs 系综方法研究了极性分子一氯二

氟甲烷的气液相平衡。Nath 等^[5]计算了一元醇的气液相平衡。本文采用 Gibbs 系综方法考察正丁醇/正己烷和正丁醇/正庚烷体系的二元气液相平衡, 为工业设计提供依据。

1 模拟方法

1.1 模拟的参数

由于模拟的体系是长链节分子, 为减小计算量而采用了联合原子模型, 即把 CH₃ 基和 CH₂ 基作为一个“原子”看待, 正丁醇中的羟基分为氧原子和氢原子。本模拟中采用 NERD 力场, 总势能函数采用

$$U_{\text{总}} = U_{\text{分子内}} + U_{\text{分子间}} \quad (1)$$

其中分子内的键能用谐振模型, 原子之间的非键作用力分为库仑作用力和范德华作用力(L-J 12-6), 势能模型的非键相互作用参数具体见表 1, 其它参数见文献^[4,5]。

收稿日期: 2007-05-08

基金项目: 国家自然科学基金(50573063)和高等学校博士点专项基金(20050384013)

作者简介: 张新波(1980~), 男, 硕士生, 主要从事分子模拟研究; * 联系人: 刘庆林(1965~), 男, 博士, 教授

表1 正丁醇、正己烷和庚烷的非键相互作用参数

	范德华半径/nm	势能/(kJ/mol)	电荷/esu
CH ₃	0.391	0.864 7	0
CH ₂	0.393	0.380 8	0
CH ₂ (正丁醇中)	0.393	0.380 8	0.290
O	0.089 79	2.98	-0.710
H	0.003 24	0.98	0.420

正丁醇、正己烷和正庚烷都是长链节分子,粒子的插入或相转移移动因为立体重叠而难以实现。为了提高计算效率,本模拟在 Gibbs 系综中引入构型倚倚方法^[9-11]和混和 MC 方法(HMC)^[12-14],解决了粒子插入困难的问题。

1.2 模拟细节

正丁醇/正己烷和正丁醇/正庚烷体系的气液相平衡采用 NPT-Gibbs 系综法计算。所有计算均采用 DELL 服务器 SC1420 计算,模拟的程序是可靠的开放源程序 towhee^[15],在网上直接下载安装在 Linux 系统下运行,保证了程序的可信度。模拟中采用周期性边界条件;初始位形采用面心立方晶格,每个相区的分子随机地放置在晶格上。模拟中分子的总数是 200~300 个,采用 Group-based 积分方法^[5]处理所有的长程作用力,且非键作用力间的截断距离是 1.05 nm。在计算过程中,总是要求它小于盒子边长的一半,否则程序终止计算。模拟计算中的平衡步数是(5~7)×10⁶步,总步数是(1.5~2.0)×10⁷步,体积扰动占总步数的 10%,HMC 占总步数的 5%,分子的构型扰动占 25%,剩下的是粒子在相间的相互交换步数。

2 模拟结果

表2 正庚烷(1)/正丁醇(2)体系的
气液相平衡(P=0.4966 MPa)

温度/K	液相组成(x ₁)		气相组成(y ₁)		液相密度 /(g/mL)	气相密度 /(g/mL)
	模拟值	实验值	模拟值	实验值		
425.95	0.488 7	0.508 0	0.562 6	0.543 0	0.610 1	0.016 7
423.95	0.546 5	0.604 0	0.632 6	0.576 0	0.606 4	0.015 8
423.55	0.694 1	0.797 0	0.680 5	0.645 0	0.599 7	0.014 9

表2中是在恒定压力 0.496 6 MPa 下正庚烷/正丁醇的气液相平衡的模拟计算数据和实验数据^[16],并把两者进行了比较。由于没有实验测定的密度,因此只列出了模拟的值。但与理论预测,正庚烷越多,

密度越小的规律吻合。由于所用分子的相对分子质量很大,气相密度很小且波动大,导致计算的值出现无规律的跳动。在各种温度下,分子模拟计算得到的正庚烷的摩尔分数都比实验值偏小,且温度越低,偏差越大。在气相中,模拟计算最小的偏差只有 3.6%;在液相中最小的是 1.9%。

表3 正庚烷(1)/正丁醇(2)体系的
气液相平衡(P=0.2940 MPa)

温度/K	液相组成(x ₁)		气相组成(y ₁)		液相密度 /(g/mL)	气相密度 /(g/mL)
	模拟值	实验值	模拟值	实验值		
415.15	0.128 3	0.127 0	0.392 8	0.350 0	0.669 4	0.009 4
403.55	0.506 0	0.481 0	0.605 7	0.595 0	0.615 1	0.011 1
403.05	0.513 0	0.552 0	0.636 0	0.612 0	0.611 9	0.008 2

表3中列出了在恒定压力 0.294 0 MPa 下正庚烷/正丁醇体系气液相平衡的模拟计算数据和实验数据^[16]。在此压力下,温度的变化对气液平衡的组成变化影响很大。模拟计算液相中的误差最小只有 1.0%,气相中的是 1.8%;液相中最大误差 7%,气相中是 12%。由于压力的降低,计算得到气相和液相中正庚烷的摩尔分数和实验值符合的更好,这可能是 NERD 力场比较适合较低压力下的气液相平衡计算。

表4 正己烷(1)/正丁醇(2)体系的
气液相平衡(P=0.10 MPa)

温度/K	液相组成(x ₁)		气相组成(y ₁)		液相密度 /(g/mL)	气相密度 /(g/mL)
	模拟值	实验值	模拟值	实验值		
346.35	0.395 2	0.442 0	0.913 6	0.897 5	0.686 4	0.003 6
342.20	0.787 2	0.800 0	0.930 3	0.930 0	0.627 8	0.003 9
341.65	0.865 0	0.922 5	0.960 1	0.947 5	0.625 9	0.004 3

表4中是在恒定压力 0.10 MPa 下正己烷/正丁醇体系气液相平衡模拟计算的数据,并与实验数据^[16]进行比较。随着温度的下降,正己烷的摩尔分数增加的很快。在正己烷的摩尔分数小于 90%,模拟计算的值比较准确,气相中的最小误差只有 0.03%,液相中的是 1.6%。可能是体系大小的限制和分子链较长,插入或删除一个分子引起的波动很大,在正己烷摩尔分数较高时产生的误差较大。

3 结论

在恒定压力下,采用 NERD 力场参数,用 NPT-Gibbs 系综法计算正丁醇/正己烷和正丁醇/正庚烷体系的气液相平衡,得到的数据比较准确可靠。并且分

子模拟可计算任何压力和温度下的气液相平衡数据, 可以为化工过程设计提供可靠的数据, 在一定程度上可代替费时费钱的实验, 或为实验提供补充和指导。

参考文献

- [1] 陈钟秀, 陈新志. 烷烃-叔丁醇二元体系的等压气液平衡[J]. 高校化学工程学报, 1999, 13(3): 260~263
- [2] Panagiotopoulos A Z. Direct determination of phase coexistence properties of fluids by monte carlo simulation in a new ensemble [J]. Mol. Phys. 1987, 61: 813~826
- [3] Panagiotopoulos A Z, Quirke N, Stapleton M, Tildesley D. Phase equilibria by simulation in the Gibbs ensemble alternative derivation, generalization and application to mixture and membrane equilibria[J]. Mol. Phys. 1988, 63: 527~545
- [4] Nath S K, Escobedo F A. On the simulation of vapor-liquid equilibria for alkanes[J]. J. Chem. Phys., 1998, 108: 9905~9911
- [5] Khare R, Sun A K, Nath S K, de Pablo J J. Simulation of Vapor-Liquid Phase Equilibria of Primary Alcohols and Alcohol-Alkane Mixtures[J]. J. Phys. Chem. B, 2004, 108: 10071~10076
- [6] 郭明学, 汪文川, 卢焕章, 李以圭. 简单流体气液共存性质的 MonteCarlo 模拟[J]. 计算机与应用化学, 1994, 11(2): 112~116
- [7] 严琪良, 姜建文, 刘洪来, 胡英. 链状分子系统相平衡的

Monte Coeb 模拟[J]. 化工学报, 1995, 46(5): 517~522

- [8] 金文正, 汪文川. HCFC-R22 的等效 Stockmayer 势能模型及气液平衡分子模拟[J]. 化学学报, 2000, 58(1): 60~64
- [9] de Pablo J J, Laso M, Suter U W. Estimation of the chemical potential of chain molecules by simulation[J]. J. Chem. Phys., 1992, 96: 6157~6162
- [10] Laso M, de Pablo J J, Suter U W. Simulation of phase equilibria for chain molecules[J]. J. Chem. Phys., 1992, 97: 2817~2819
- [11] Frenkel D, Smit B. Unexpected length, dependence of the solubility of chain molecules[J]. Mol. Phys., 1992, 75: 983~988
- [12] Brotz E A, de Pablo J J. Hybrid Monte Carlo Simulation of Silica[J]. Chem. Eng. Sci., 1994, 49: 3015~3031
- [13] Mehlig B, Heermann D W, Forrest B M. Hybrid Monte Carlo Method for Condensed Matter Systems[J]. Phys. Rev. B, 1992, 45: 679~685
- [14] Nath S K, Escobedo K A, de Pablo J J. On the simulation of Vapor-Liquid Equilibria for Alkanes[J]. J. Chem. Phys., 1998, 108: 9905~9911
- [15] <http://towhee.sourceforge.net/>
- [16] Gmehling J, Onken U, Arlt W. Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection. Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection. Frankfurt [M]. Germany: DECHEMA, 1990

(上接第3页)

由图7可见, 1~4 d pH 值从 5.5 降到 3.65, 此后的 13 d 内 pH 值稳定在 3.4 左右, 说明斑褐孔菌在液体培养过程中产生了酸性物质。真菌生长一般喜欢偏酸的环境, 斑褐孔菌在培养过程中一直向环境中分泌酸性物质, 使发酵液向酸性方向发展。

3 结论与讨论

斑褐孔菌多糖具有抗肿瘤作用^[6]。野生的斑褐孔菌因数量少, 生长受季节影响, 应用受到很大的限制。斑褐孔菌的生长喜欢偏酸的环境, 但酸性太强也会抑制它的生长。在碱性条件下, 斑褐孔菌难以成熟, 需要的培养时间长。本实验对斑褐孔菌液体培养的碳源、氮源和 pH 值进行了筛选, 发现米酒, 葡萄糖是较适宜的碳源, 适宜氮源为黄豆粉, 酵母浸膏, 蛋白胨, 适宜 pH 值 5.5。较适合斑褐孔菌生长的培养基配方为米酒 3%, 黄豆粉 0.2%, 酵母浸膏 0.1%, KH_2PO_4 0.1%, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0.05%, CaCl_2 0.01%, 加蒸馏水至 100 mL, 调 pH 值为 5.5。实验中虽然用酵

母浸膏作为氮源所得的多糖较多, 但用酵母浸膏作为氮源成本较高, 而用黄豆粉作为氮源可以降低成本, 而且黄豆粉是天然培养基, 其中营养成分丰富, 也有利于菌丝体的生长。考虑在实际生产应用中因为大米, 黄豆成本较低而且也是斑褐孔菌生长较适宜的碳源和氮源, 在工业化生产中用来作碳源和氮源是可行的。

参考文献

- [1] 洪震, 岳德超, 林树钱. 真菌药物研制 10 年进展简述[J]. 中国食用菌, 1985, 10(2): 5
- [2] 周建树, 李士怡, 孟庆国, 等. 灰树花深层发酵条件的研究[J]. 食用菌, 2005, (1): 10~11
- [3] 吴梧桐, 余品华, 夏尔宁. 银耳孢子 TF-A、TF-B、TF-C 的分离纯化及组成单糖的鉴定[J]. 生物化学与生物物理学报, 1984, 16(4): 393~398
- [4] 李兆兰. 裂褶菌深层培养及多糖的测定[J]. 真菌学报, 1987, 6(3): 170~177
- [5] 张惟杰. 糖复合物生化研究技术[M]. 杭州: 浙江大学出版社, 1994, 17
- [6] 樊锦艳, 王秋颖. 食用真菌多糖的研究及开发利用工作[J]. 食品工业科技, 2003, 24(12): 106~107