

# 航空煤油冰点及黏温关系的分子动力学模拟

陈雪娇, 侯磊\*, 李师瑶

中国石油大学(北京)油气管道输送安全国家工程实验室/石油工程教育部重点实验室/城市油气输配技术北京市重点实验室, 北京 102249

\* 通信作者, houleicup@126.com

收稿日期: 2016-11-04

国家自然科学基金面上项目(51674276)和国家自然科学基金重点项目(资助U1562212)联合资助

**摘要** 航空煤油的冰点和黏温特性是衡量煤油低温流动性的重要质量指标。本文以某航空煤油的碳数分布、碳氢质量比、芳香烃饱和烃质量比等参数为依据,建立了5种烃混合的煤油体系模型,进行了分子动力学模拟。根据密度和扩散系数随温度的变化预测了煤油体系的冰点,模拟冰点值与实验结果一致;通过计算径向分布函数分析了冰点温度附近煤油体系内部的微观结构,发现同种分子间的聚集是影响煤油冰点温度的主要原因,芳香烃对煤油体系冰点的影响大于链状饱和烃的影响;采用Rouse Model模拟了煤油体系的黏温关系,模拟黏温指数与通过实验拟合的黏温指数相同,模拟黏度随温度的变化趋势与实验结果一致。

**关键词** 航空煤油; 分子动力学; 冰点; 间接模拟; 黏温关系

## 0 引言

冰点是衡量航空燃料的重要质量指标,航空煤油经过冷却形成固态烃类结晶,然后在特定的条件下开始升温,当烃类结晶消失时的温度即为航空煤油的冰点。航空煤油作为航空涡轮发动机的重要燃料,需要在抵达 $-55 \sim -60$  °C的气温下工作。若在高空气温下煤油黏度过大,喷嘴就无法把燃料充分雾化,导致燃烧不充分,影响发动机的正常运行;若高空气温接近煤油的冰点,煤油中就会出现结晶,堵塞油管,酿成重大事故。因此,航空煤油的冰点和黏温特性对煤油的低温流动性至关重要。

针对石油类混合物的研究趋势是从宏观定性向微观定量转变,而分子动力学模拟在微观和定量方面有着强大的优势。分子动力学方法在石油领域的研究起步较晚,始于20世纪末期<sup>[1]</sup>。Mondello等<sup>[2-3]</sup>对线直链烃和支链烷烃的黏度进行了分子动力学模拟,分析了平衡分子动力学计算方法和非平衡分子动力学计算

方法的模拟结果,验证了Rouse Model在烃类物质黏温关系模拟方面的适用性。殷开梁等<sup>[4]</sup>采用分子动力学方法研究了以 $C_{16}$ 为主要组分的生物柴油的凝固过程,根据定容比热容和扩散系数的突变点判断生物柴油的凝点,得到的模拟值与实验值基本一致。Tae等<sup>[5]</sup>模拟了2700 K高温时碳数为 $C_{12} \sim C_{160}$ 正构烷烃的黏度,分析了在极端高温条件下正构烷烃的黏温关系。Makrodimitri等<sup>[6]</sup>用分子动力学方法模拟了 $C_8 \sim C_{96}$ 正构烷烃混合物的黏度,并构建了扩散系数与温度间的关系式。分子动力学模拟技术以量子力学和经典牛顿力学为基础,能够分析分子形态、分子间作用力等微观性质的变化。目前对单一体系烃类的相变点和黏温关系的研究较为成熟,对多种烃类混合体系的相关研究较少。本文根据某航空煤油的碳数分布、碳氢质量比、芳香烃饱和烃质量比等参数建立了5种烃混合的煤油体系模型,在能量最小化后进行分子动力学模拟,根据密度和扩散系数随温度的变化预测煤油体系的冰点,通过计算径向分布函数分析冰点温度附近煤油体

引用格式: 陈雪娇, 侯磊, 李师瑶. 航空煤油冰点及黏温关系的分子动力学模拟. 石油科学通报, 2016, 03: 493-502

CHEN Xuejiao, HOU Lei, LI Shiyao. Molecular dynamics simulation of freezing point and viscosity-temperature relationship of aviation kerosene. Petroleum Science Bulletin, 2016, 03: 493-502. doi: 10.3969/j.issn.2096-1693.2016.03.046

系内部的微观结构,采用Rouse Model模拟煤油体系的黏温关系。

## 1 煤油体系模型构建与模拟方法

### 1.1 模型构建

表1中列出了航空煤油的碳数分布及正构、异构烷烃组成,其中 $C_{11} \sim C_{13}$ 占97.499%,此外,芳香烃含量为3.9%,饱和烃含量为96.1%。根据 $C_{11} \sim C_{13}$ 烃分子中正构、异构烷烃比例及芳香烃、饱和烃比例,选出5种代表性分子,分别是2-甲基癸烷( $C_{11}H_{24}$ )、正十二烷( $C_{12}H_{26}$ )、2-甲基十一烷( $C_{12}H_{26}$ )、2-甲基十二烷( $C_{13}H_{28}$ )、1,4,5-三甲基萘( $C_{13}H_{14}$ )<sup>[7-8]</sup>。每种分子在煤油分子动力学模型中的个数及比例见表2,可以看出,煤油分子动力学模型中的碳数分布、正构/异构烷烃比例、芳香烃/饱和烃比例与实际航空煤油的测试数据相近,煤油分子动力学模型中的元素组成可以反映实际航空煤油的组成。利用以上5种分子模型,使用PACKMOL和MOLTEMPLATE构建煤油体系的全原

子分子动力学模型,体系中共包含7611个原子,模型的初始尺寸设置为 $42 \times 42 \times 42 \text{ \AA}$ ,边界条件设置为周期性边界条件,力场选为OPLS-AA力场,该力场适用于模拟芳香烃、饱和烃等有机分子系统<sup>[9-10]</sup>。采用LAMMPS(Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator)大规模原子/分子并行模拟器进行整个模拟过程。

### 1.2 模拟方法

用共轭梯度法对体系进行结构优化,分别在NPT和NVT系综下进行173~273 K温度范围内的2 ns的模拟退火,获得合理的模型尺寸和分子间距,使模型的整体构型稳定合理。对每个模拟温度点进行1000 ps的NPT系综下的系统平衡弛豫,再进行NPT和NVT系综的模拟。在NPT系综下,模拟时间为1000 ps,时间步长为1 fs,每1000步输出一次分子的运动轨迹,对温度控制采用Nosé Hoover方法,对压力控制采用Berendsen法,对位能截断采用球形截断法,截断半径为 $18.5 \text{ \AA}$ ,对库仑作用和范德华作用均采用PPPM加和方法进行长程校正<sup>[11-12]</sup>。在NVT系综下,模拟时

表1 煤油碳数分布测定结果

Table 1 Test results of carbon number distribution in kerosene

碳数	总碳 / %	正构 / %	异构 / %
$<C_6$	0.002	0.001	0.001
$C_7$ 、 $C_8$ 、 $C_9$	0	0	0
$C_{10}$	0.098	0.015	0.083
$C_{11}$	8.664	1.811	6.853
$C_{12}$	41.356	1.145	40.211
$C_{13}$	47.479	0	47.479
$C_{14}$	2.390	0.002	2.388
$C_{15}$ 、 $C_{16}$	0	0	0
$C_{17}$	0.001	0	0.001
$>C_{18}$	0	0	0
$>C_{34}$	0	0	0

表2 煤油分子动力学模型中分子的个数及比例

Table 2 Molecule number and proportion of kerosene molecular dynamic model

分子动力学模型			测试分析数据	
分子名称	个数	比例 / %	相应碳数	比例 / %
2-甲基癸烷( $C_{11}H_{24}$ )	15	6.8	$C_{11}$ 异构	6.8
正十二烷( $C_{12}H_{26}$ )	6	2.1	$C_{12}$ 正构	1.1
2-甲基十一烷( $C_{12}H_{26}$ )	82	40.4	$C_{12}$ 异构	40.2
2-甲基十二烷( $C_{13}H_{28}$ )	86	46.8	$C_{13}$ 异构	47.5
1,4,5-三甲基萘( $C_{13}H_{14}$ )	8	3.9	芳香烃	3.9

间为 2 000 ps, 其余设置与 NPT 系综下的设置相同。

在分子动力学模拟中, 系统的平衡用温度和体系总能量两个参数来判定。当体系温度在模拟温度的  $\pm 5\%$  范围内浮动且能量收敛参数  $\Delta E_{\text{converge}} < 0.001$ <sup>[13]</sup> 时, 认为系统达到平衡。 $\Delta E_{\text{converge}}$  按下式计算:

$$\Delta E_{\text{converge}} = \frac{1}{N} \sum_i \left| \frac{E(0) - E(i)}{E(0)} \right| \quad (1)$$

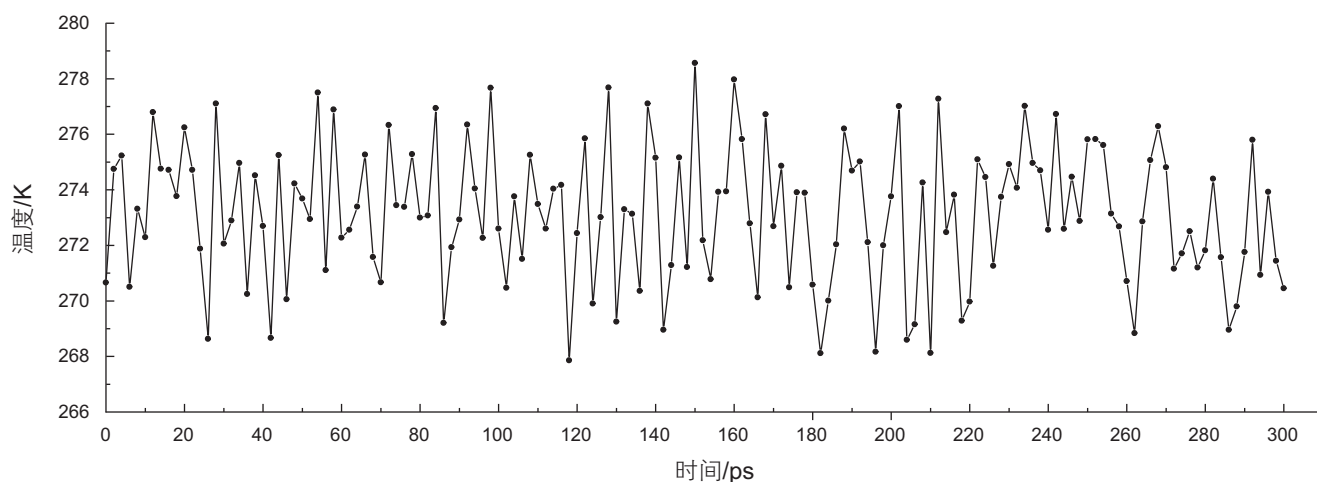
式中,  $E(0)$  为体系在初始状态时的总能量, kcal/mol;  $E(i)$  为第  $i$  步模拟时的体系总能量, kcal/mol;  $N$  为模拟总步数。

以 273 K 时的模拟为例, 图 1 为 273 K 时 0~300 ps 的温度和能量随时间变化的曲线, 温度在 273 K 的  $-5\% \sim +5\%$  ( $-259.35 \sim 286.65$  K) 范围内波动, 能量满足收敛条件, 此时体系达到平衡。从 300 ps 开始每隔 100 ps 取一次密度的平均值, 并计算每段平均值间的标

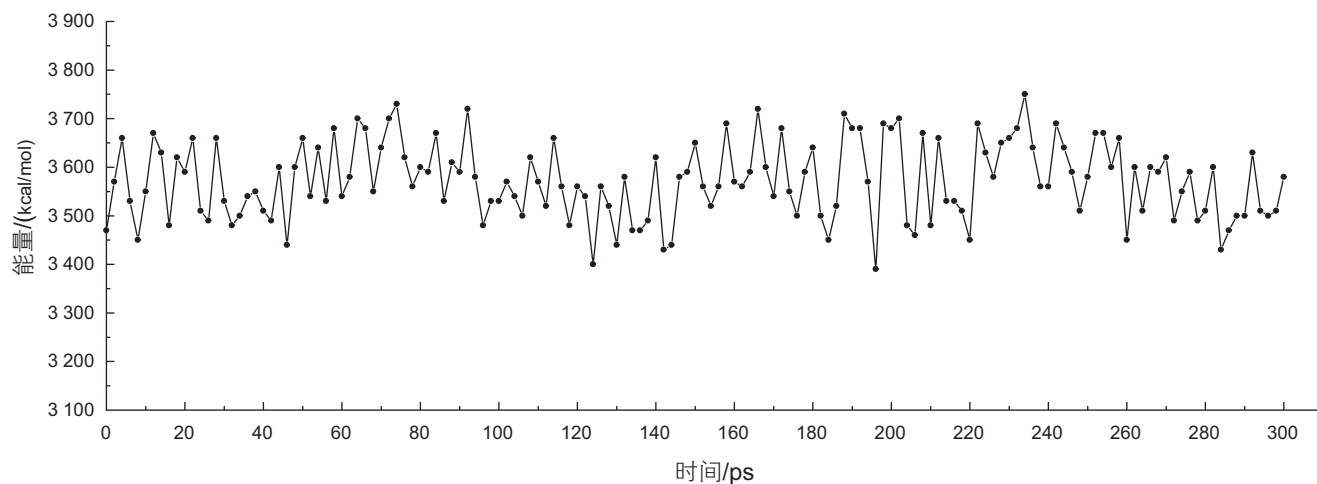
准偏差, 当标准偏差小于 0.001 时<sup>[14]</sup>, 认为煤油体系模型达到平衡状态, 密度模拟结果可靠, 取 300~1 000 ps 的密度平均值作为 273 K 时的密度值, 具体数据见表 3。273 K 时的密度模拟值为  $0.776\ 995\ \text{g/cm}^3$ , 与文献<sup>[15]</sup> 中的密度值  $0.784\ 6\ \text{g/cm}^3$  相差 0.97%, 说明煤油分子动力学模型的构建和力场的选取都是合理的, 能够反映实际航空煤油的性质。其余温度点下的平衡判定方法和统计物理量的计算方法与 273 K 时的计算方法相同。

## 2 模拟结果与分析

煤油体系模型经过退火处理和 1 000 ps 的系统平衡弛豫后, 进行 1 000 ps 的 NPT 系综模拟用于计算体系的密度, 再进行 2 000 ps 的 NVT 系综模拟用于求取密度、均方位移、扩散系数、径向分布函数、回转半



(a) 273 K 时煤油体系模型的温度曲线



(b) 273 K 时煤油体系模型的能量曲线

图 1 273 K 时煤油体系模型的温度和能量曲线

Fig. 1 Temperature and energy curve of kerosene system at 273 K

表3 273 K时的分段密度值和标准偏差

Table 3 Segmented density value and standard deviation at 273 K

模拟时间/ps	分段密度值/(g/cm <sup>3</sup> )	标准偏差	模拟密度平均值/(g/cm <sup>3</sup> )
300~400	0.777 494		
400~500	0.777 542		
500~600	0.777 275		
600~700	0.776 619	0.000 532	0.776 995
700~800	0.776 029		
800~900	0.776 954		
900~1 000	0.777 013		

径和松弛时间。

## 2.1 冰点预测

### 2.1.1 密度模拟与冰点预测

在NPT系综下,体系的压力和温度固定,当体系的温度在模拟温度的 $\pm 5\%$ 范围内浮动且能量收敛参数 $\Delta E_{\text{converge}} < 0.001$ 时,通过模型中所有原子的质量和模型体积的统计平均值求取密度。在NPT系综下对173~223 K温度区间内的密度进行模拟,当温度达到冰点温度时,煤油的密度会发生突变,根据密度-温度关系曲线的转折点判断煤油体系的冰点<sup>[16-17]</sup>。

图2表示173~223 K温度区间内煤油体系模型的密度模拟结果,每5 K计算一次,每个温度下的密度取平衡后的运动轨迹的分段密度平均值,用这种分段取平均的方法可以消除不同的初始构型对模拟结果的影响。随着温度的降低,在198 K附近,密度-温度曲线出现明显转折点,表明在该温度下煤油体系模型由液态逐渐转为固态,预测煤油体系的冰点在198 K(-75 °C)附近,这与航空煤油冰点低于-60 °C的实验

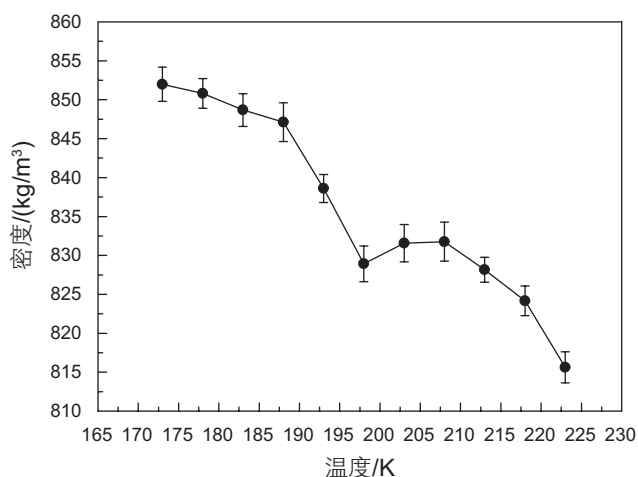


图2 173~223 K时煤油体系模型的密度-温度曲线

Fig. 2 Density curve of kerosene system versus temperature from 173 to 223 K

结果是一致的。

### 2.1.2 扩散系数模拟与冰点预测

在分子动力学模拟中,原子由起始位置不停地做无规则运动,原子位移平方的平均值为均方位移(Mean Square Displacement, MSD)。在煤油体系模型中,2-甲基十二烷和2-甲基十一烷等都是由多个原子组成的长链分子,若直接用每个原子的中心计算MSD会导致统计误差增大,因此要用分子质心来计算每种分子的均方位移<sup>[18]</sup>。均方位移的计算式如下:

$$MSD = \langle |\bar{r}(t) - \bar{r}(0)|^2 \rangle \quad (2)$$

式中, $\bar{r}(t)$ 为分子质心在 $t$ 时刻的位置; $\bar{r}(0)$ 为分子质心在初始时刻的位置; $\langle \rangle$ 为 $t$ 时间段内的统计平均值。

Einstein扩散定律描述了均方位移和扩散系数间的关系,即

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \langle |\bar{r}(t) - \bar{r}(0)|^2 \rangle = 6Dt \quad (3)$$

式中, $D$ 为扩散系数,cm<sup>2</sup>/s,反映的是体系内分子迁移性和活动性的强弱,扩散系数发生突变的温度点认为是体系的相变点<sup>[19]</sup>,可以用来判断煤油体系的冰点。当计算时间 $t \rightarrow \infty$ 时,均方位移曲线的斜率即为6倍的扩散系数<sup>[20]</sup>。

当煤油体系接近冰点温度时,体系内分子的运动会受到阻碍,尤其是长链分子的迁移性和活动性会急速下降,导致扩散系数迅速变小<sup>[21]</sup>,但扩散系数-温度曲线的转折点要略高于煤油体系的冰点,因为扩散系数发生突变时,局部分子迁移性的降低还未影响到整个煤油体系,从宏观来看,此时煤油中会出现局部的结晶,但是整体还未凝固<sup>[22]</sup>。

图3表示NVT系综下煤油体系模型中的2-甲基十二烷、2-甲基十一烷在173~223 K温度区间内的均方位移-时间曲线,二者的均方位移随着温度降低而不断减小,说明温度越低,分子的迁移和运动受到的阻碍越大。拟合每个温度点下的均方位移-时间关系曲线的斜率,得到扩散系数-温度关系曲线(图4),随

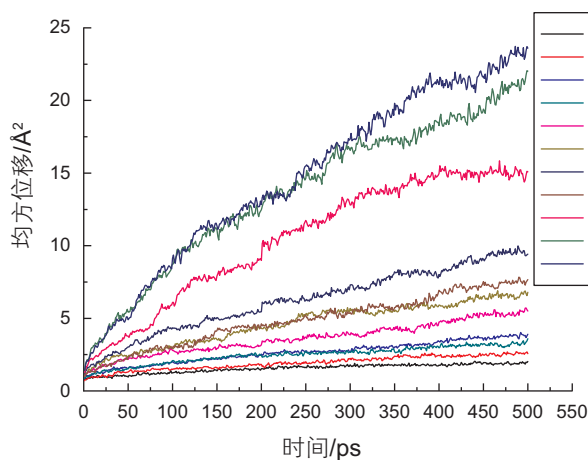
着温度的降低, 2-甲基十二烷和 2-甲基十一烷的扩散系数 $D$ 均在 208 K 处出现突变, 说明此时分子排列形态发生了变化, 煤油体系模型中分子的聚集阻碍了 2-甲基十二烷和 2-甲基十一烷长链烃的运动, 模型中的分子运动趋于缓慢, 体系中的分子趋于聚集。综合密度模拟和扩散系数的模拟结果, 可以判断煤油中分子出现聚集的温度在 208 K 附近, 煤油体系的冰点在 198 K 附近。

## 2.2 径向分布函数模拟与内部结构分析

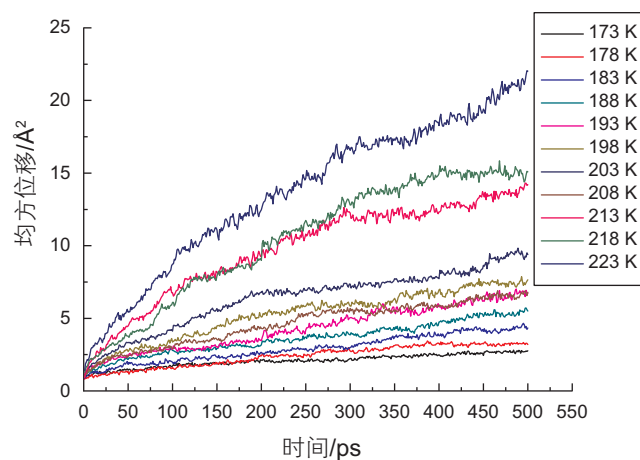
径向分布函数 $g(r)$ (radial distribution function, RDF)表示在距离参考粒子 $r$ 处搜索到另一个粒子的概率,

是系统在参考粒子处的区域密度与整个体系的平均密度的比, 体现液体中分子聚集的性质, 反映液体内部的结构<sup>[23]</sup>。当温度降低时, 煤油体系模型中的分子出现聚集, 聚集程度的大小体现在径向分布函数 $g(r)$ 的峰值上, 峰值越高, 聚集在 $r$ 处的分子越多。对于航空煤油, 如果在小范围内聚集的分子突然大幅增加, 会导致在煤油内部出现结晶, 使体系的黏度增大, 影响航空煤油的正常使用。

图 5 和图 6 表示 NVT 系综下 198 ~208 K 温度区间内长链烃代表物质 2-甲基十二烷、2-甲基十一烷和芳香烃代表物质 1,4,5-三甲基萘的径向分布函数曲线, 横坐标代表其他粒子与中心粒子间的距离, 即分子发



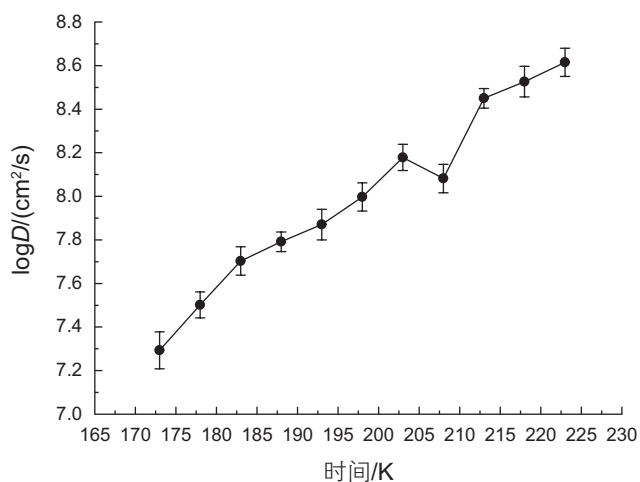
(a) 2-甲基十二烷的均方位移-时间关系曲线



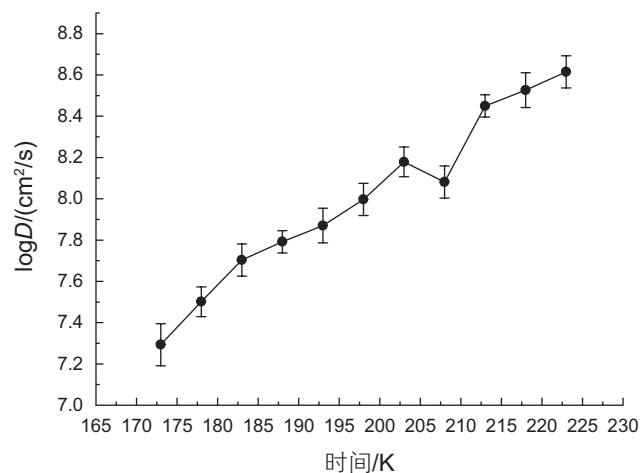
(b) 2-甲基十一烷的均方位移-时间关系曲线

图 3 均方位移 - 时间关系曲线

Fig. 3 Mean squared displacements curves versus time



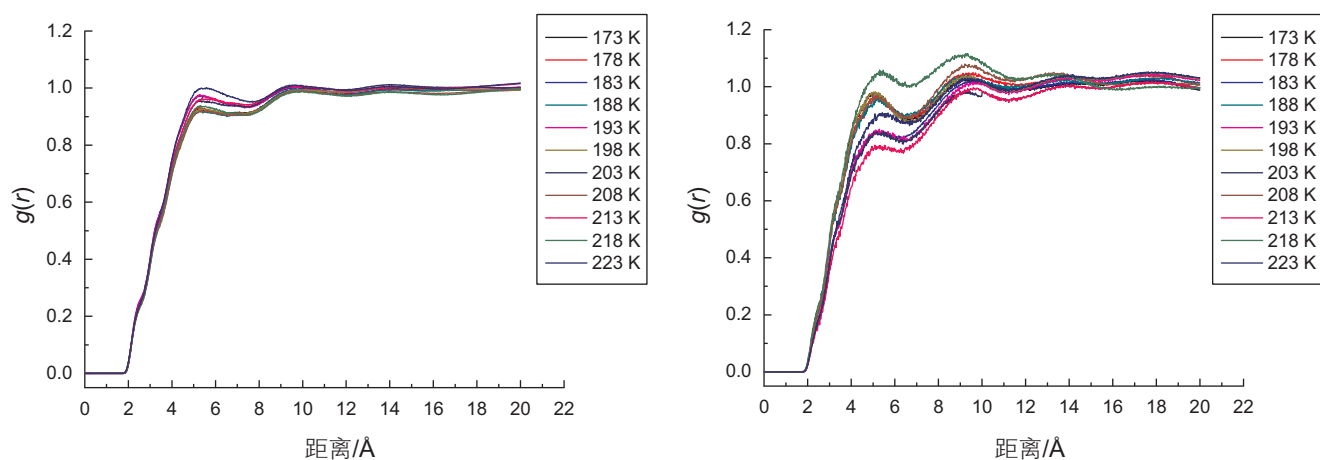
(a) 2-甲基十二烷的扩散系数-温度关系曲线



(b) 2-甲基十一烷的扩散系数-温度关系曲线

图 4 扩散系数 - 温度关系曲线

Fig. 4 Diffusion coefficient versus temperature

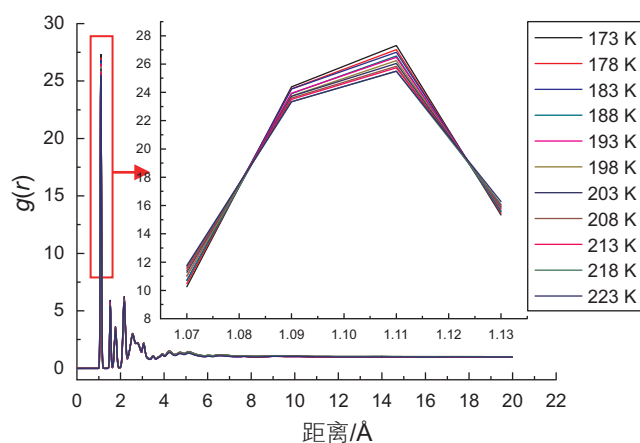


(a) 2-甲基十二烷和2-甲基十一烷间的径向分布函数

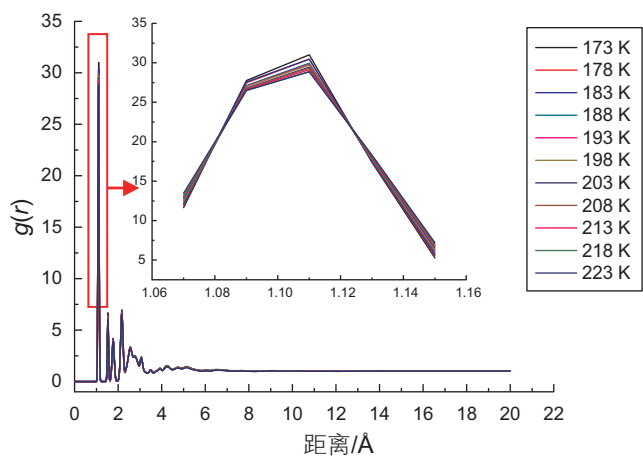
(b) 2-甲基十二烷和1,4,5-三甲基萘间的径向分布函数

图5 不同种类分子间的径向分布函数

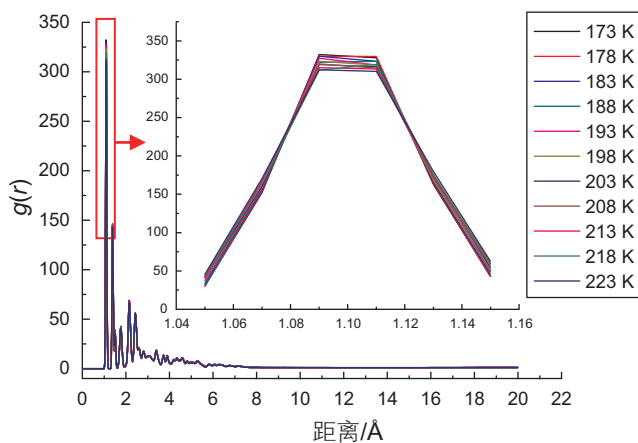
Fig. 5 Radial distribution function between different molecular types



(a) 2-甲基十二烷和2-甲基十二烷的径向分布函数



(b) 2-甲基十一烷和2-甲基十一烷的径向分布函数



(c) 1,4,5-三甲基萘和1,4,5-三甲基萘的径向分布函数

图6 同种分子间的径向分布函数

Fig. 6 Radial distribution function between same molecules

生聚集的位置, 纵坐标代表分子聚集的程度。图 5 表示不同分子间的径向分布函数。以 2-甲基十二烷为中心, 2-甲基十二烷和 2-甲基十一烷在不同温度下的径向分布函数数值均在 1 左右, 表明这两种不同种类的分子未出现明显聚集。2-甲基十二烷和 1,4,5-三甲基萘在不同温度下的径向分布函数数值在 5~10 Å 附近略大于 1, 表明长链烃 2-甲基十二烷和芳香烃 1,4,5-三甲基萘有轻微的小范围的聚集, 但并未对煤油体系造成影响。图 6 表示同种分子间的径向分布函数, 2-甲基十二烷, 2-甲基十一烷, 1,4,5-三甲基萘在 198~208 K 温度范围内都呈现了不同程度的聚集, 随着温度的降低, 径向分布函数值增大, 分子聚集程度增强。

3 种分子聚集的位置和径向分布函数值见表 4, 2-甲基十二烷和 2-甲基十一烷均在 1.11 Å 处出现聚集, 但 1,4,5-三甲基萘的聚集发生在 1.09 Å 处, 略小于两个长链烃的聚集位置, 这主要是由于芳香烃 1,4,5-三甲基萘的尺寸更小, 导致聚集位置要小于长链烃。径向分布函数数值的大小关系为: 1,4,5-三甲基萘 > 2-甲基十一烷 > 2-甲基十二烷, 其中芳香烃 1,4,5-三甲基萘的 RDF 约为长链烃的 10 倍, 表明芳香烃的聚集更加集中, 对分子聚集起到主要作用。因此, 从 RDF 分析来看, 同种分子间的聚集是影响煤油冰点温度的主要原因, 芳香烃对煤油冰点的影响要大于饱和链烃的影响。

### 2.3 黏温关系模拟

在分子动力学模拟中, 黏度模拟分为平衡动力学法(Equilibrium Molecular Dynamics, EMD)和非平衡动力学法(Non-Equilibrium Molecular Dynamics, NEMD)。平衡动力学方法又分为 Green-Kubo、Einstein 等直接模拟法, 以及 Rouse Model、Debye-Stokes-Einstein 等间接模拟法<sup>[24]</sup>。对于长链分子或者低温的系统, 用 Green-Kubo 法和 Einstein 法等直接模拟法计算黏度十分耗费计算资源。Debye-Stokes-Einstein 方程中有与水力边界条件和分子形状有关的经验系数, 需要根据实

验推算。Rouse Model 最初是用来估测符合 Gaussian 链性质的聚合物的黏弹性, Gaussian 链需满足:

$$\langle R^2 \rangle = 6 \langle R_g^2 \rangle \quad (4)$$

式中,  $R$  为分子链末端距, Å;  $R_g$  为回转半径, Å。

Rouse Model 的计算式如下:

$$\eta(R_g) = \frac{\rho R T R_g^2}{6 M D} \quad (5)$$

式中,  $\eta(R_g)$  为体系的黏度, Pa·s;  $\rho$  为体系的密度, kg/m<sup>3</sup>;  $R$  为摩尔气体常数, 8.314 J/(mol·K);  $T$  为体系温度, K;  $R_g$  为回转半径, m;  $M$  为摩尔质量, kg/mol;  $D$  为扩散系数, m<sup>2</sup>/s。

Mondello<sup>[25]</sup> 和 Zhang<sup>[26]</sup> 等用 Rouse Model 模拟了直链烃、带有分支的链烃、多环芳香烃等碳氢化合物的黏度, 模拟发现碳数大于 66 的链烃才能满足 Gaussian 的条件, 导致使用 Rouse Model 模拟 C<sub>6</sub>~C<sub>66</sub> 间的相对较短的链状烃的黏度时, 模拟值比实验值低, 但碳数越大, 偏差越小, 当碳原子数超过 66 时, 模拟值与实验值接近。Mondello 等<sup>[25, 27]</sup> 用 Rouse Model 分别模拟了 298 K 时 n-C<sub>10</sub>、n-C<sub>16</sub> 的黏度, 模拟值与实验值的对比见表 5,  $\eta(R_g)$  是用式 5 模拟计算出的黏度,  $\eta$  是实验测得的黏度。结果表明, n-C<sub>16</sub> 的黏度模拟值更接近实验值。模拟值与实验值偏差较大, n-C<sub>16</sub> 模拟值的黏温关系为  $\eta = 32.67e^{-0.017T}$ , 实验的黏温关系为  $\eta = 366.5e^{-0.017T}$ , 黏温指数均为 0.01, 模拟黏度随温度的变化趋势与实验结果是一致的。因此, 采用 Rouse Model 模拟计算煤油体系的黏度。

计算煤油模型的黏度时, Rouse Model 中  $R_g$ 、 $M$ 、 $D$  三个参数需要取松弛时间最长的分子的统计平均值<sup>[28-29]</sup>。链烃的弛豫时间与主链的长短有关。在煤油体系模型中, 正十二烷和 2-甲基十二烷是两个主链最长的分子, 其主链上都有 12 个碳原子, 两种分子在 293 K 时的松弛时间分别为 95 ps 和 102 ps, 因此, 用 2-甲基十二烷的  $R_g$ 、 $M$ 、 $D$  值来计算煤油模型的黏度。

表 4 2-甲基十二烷, 2-甲基十一烷, 1,4,5-三甲基萘的聚集位置和径向分布函数数值

Table 4 Accumulation position and RDF value of 2-methyldodecane, 2-Methylundecane and 1,4,5-trimethylnaphthalene

温度 / K	2-甲基十二烷		2-甲基十一烷		1,4,5-三甲基萘	
	位置 / Å	RDF 数值	位置 / Å	RDF 数值	位置 / Å	RDF 数值
198	1.11	26.24	1.11	29.71	1.09	323.3
203	1.11	26.04	1.11	29.46	1.09	319.1
208	1.11	25.84	1.11	29.34	1.09	319.8

248~303 K温度范围内的分子动力学参数及 $\eta(R_g)$ 模拟值见表6,  $\rho$ 为煤油体系模型整体的密度,  $R_g$ 、 $M$ 、 $D$ 分别为2-甲基十二烷的回转半径、摩尔质量、扩散系数。随着温度的降低, 煤油模型的密度增大, 扩散系数降低, 这与密度和扩散系数的模拟趋势是一致的, 但是2-甲基十二烷的回转半径并未随温度发生明显变化, 这主要是由于在248~303 K的温度区间内, 煤油模型整体还处于液态, 2-甲基十二烷本身的形态和尺寸还未受到明显影响。

图7表示航空煤油的实验黏温曲线和模拟黏温曲线。实验黏温关系式为 $\eta=3.3639e^{-0.0257T}$ , 模拟黏温关系式为 $\eta=0.92879e^{-0.0257T}$ , 模拟值比实验值低, 这主要是由于煤油模型中的分子未满足Gaussian链的要求。虽然模拟值与测量值间存在偏差, 但是用Rouse Model计算的黏温曲线与实验拟合的黏温曲线趋势相同, 黏温指数均为-0.0257, 说明Rouse Model可以用来模拟预测烃类及烃类混合物的黏温关系。

### 3 结论

(1)通过分析煤油分子动力学模型的密度-温度曲线和扩散系数-温度曲线的突变点, 预测煤油体系的

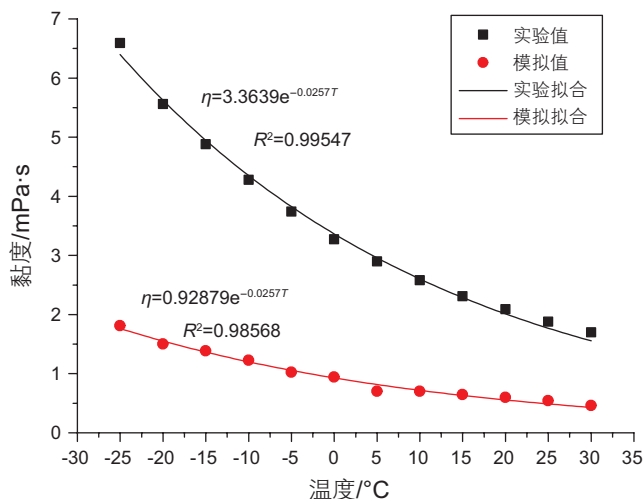


图7 航空煤油实验黏温曲线和模拟黏温曲线  
Fig. 7 Experimental and simulated viscosity of aviation kerosene versus temperature

冰点在198 K(-75 °C)附近, 煤油体系中长链分子2-甲基十二烷和2-甲基十一烷集中聚集的温度高于冰点温度, 在208 K(-65 °C)附近。

(2)通过模拟冰点温度附近煤油模型中2-甲基十二烷、2-甲基十一烷、1,4,5-三甲基萘的径向分布函数,

表5 298 K时模拟值与实验值的对比

Table 5 Contrast between simulated and experimental value at 298 K

分子类型	$\eta/\text{mPa}\cdot\text{s}$	$\eta(R_g)/\text{mPa}\cdot\text{s}$	$\eta(R_g)$ 与实验值偏差/(%)
n-C <sub>10</sub>	0.849	0.152	82.09
n-C <sub>16</sub>	3.080	0.874	71.62

表6 248~303 K温度区间内分子动力学参数和 $\eta(R_g)$ 模拟值

Table 6 Molecular dynamics parameters and  $\eta(R_g)$  simulation value from 248 to 303 K

温度/K	密度/(g/cm <sup>3</sup> )	回转半径/Å	扩散系数/(cm <sup>2</sup> /s)	摩尔质量/(g/mol)	黏度 $\eta(R_g)/\text{mPa}\cdot\text{s}$
303	0.753 25	4.312 7	$0.069\ 280 \times 10^{-4}$	184	0.461 44
298	0.757 62	4.320 5	$0.058\ 681 \times 10^{-4}$		0.540 85
293	0.760 44	4.299 8	$0.051\ 867 \times 10^{-4}$		0.598 10
288	0.763 21	4.311 6	$0.047\ 699 \times 10^{-4}$		0.645 12
283	0.769 15	4.330 1	$0.044\ 332 \times 10^{-4}$		0.699 63
278	0.773 06	4.289 7	$0.042\ 567 \times 10^{-4}$		0.699 63
273	0.777 03	4.309 3	$0.031\ 466 \times 10^{-4}$		0.942 78
268	0.781 26	4.299 1	$0.028\ 458 \times 10^{-4}$		1.024 04
263	0.784 47	4.321 2	$0.023\ 675 \times 10^{-4}$		1.225 44
258	0.788 71	4.309 6	$0.020\ 572 \times 10^{-4}$		1.383 49
253	0.792 52	4.312 7	$0.018\ 719 \times 10^{-4}$		1.500 29
248	0.796 47	4.308 7	$0.015\ 241 \times 10^{-4}$		1.811 88



发现同种分子间聚集程度高,这是影响煤油冰点温度的主要原因,芳香烃对煤油体系冰点的影响大于饱和链烃的影响。

(3)结合 2-甲基十二烷的回转半径、摩尔质量、扩

散系数及煤油模型的密度,采用 Rouse Model 预测煤油体系的黏温关系,模拟黏温指数与通过实验拟合的黏温指数相同,模拟黏度随温度的变化趋势与实验结果一致。

## 参考文献

- [1] 于共奇. 重质油组分及其溶解机理的分子动力学研究[D]. 青岛: 中国石油大学(华东), 2013. [YU G Q. Molecular dynamics study of the composition and the dissolution theory of heavy oil[D]. Qingdao: China University of Petroleum (East China), 2013.]
- [2] MONDELLO M, GREST G S. Molecular dynamics of linear and branched alkanes[J]. Journal of Chemical Physics, 1995, 103(103): 7 156-7 165.
- [3] STEVENS M J, MONDELLO M, GREST G S, et al. Comparison of shear flow of hexadecane in a confined geometry and in bulk[J]. Journal of Chemical Physics, 1997, 106 (17): 7 303-7 314.
- [4] 殷开梁. 分子动力学模拟的若干基础应用和理论[D]. 杭州: 浙江大学, 2006. [YIN K L. The application and theory of molecular dynamics[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2006.]
- [5] KWON T W, SONG H L. Molecular dynamics simulation studies of mid-size liquid n-alkanes, C<sub>12</sub>-C<sub>160</sub>[J]. Bulletin of the Korean Chemical Society, 2015, 36(4): 1 165-1 171.
- [6] MAKRODIMITRI Z A, HELLER A, KOLLER T M, et al. Viscosity of heavy n-alkanes and diffusion of gases therein based on molecular dynamics simulations and empirical correlations[J]. Journal of Chemical Thermodynamics, 2015, 91: 101-107.
- [7] 于维铭. 航空煤油替代燃料火焰传播速度与反应动力学机理研究[D]. 北京: 清华大学, 2014. [YU W M. Study on flame speed and chemical reaction mechanism for alternative fuels of aviation kerosene[D]. Beijing: Tsinghua University, 2014.]
- [8] 于维铭, 袁振, 钟北京. 航空煤油火焰传播速度实验与动力学研究[J]. 工程热物理论, 2014(10): 2 102-2 107. [YU W M, YUAN Z, ZHONG B J. Experimental and kinetic study on flame speed of aviation kerosene[J]. Journal of Physical Thermodynamics, 2014(10): 2 102-2 107.]
- [9] SUN H. COMPASS: An ab initio force-field optimized for condensed-phase applicationsoverview with details on alkane and benzene compounds[J]. Journal of Physical Chemistry B, 1998, 102(38): 7 338-7 364.
- [10] MIKAMI Y, LIANG Y, MATSUOKA T, et al. Molecular dynamics simulations of asphaltenes at the oil-water interface: From nanoaggregation to thin-film formation[J]. Energy & Fuels, 2013, 27(4): 1 838-1 845.
- [11] 张军, 房体明, 王业飞, 等. 烷烃油滴在超临界二氧化碳中溶解的分子动力学模拟[J]. 中国石油大学学报(自然科学版), 2015, 39(2): 124-129. [ZHANG J, FANG T M, WANG Y F, et al. Molecular dynamics simulation of dissolution of n-alkanes droplets in supercritical carbon dioxide[J]. Journal of China University of Petroleum(Editon of Natural Science), 2015, 39(2): 124-129.]
- [12] 任强, 代振宇, 周涵. 重油胶体结构的介观模拟[J]. 石油学报, 2013, 29(1): 86-94. [REN Q, DAI Z Y, ZHOU H. Mesoscale simulation on colloidal structures of heavy oil[J]. Acta Petrolei Sinica, 2013, 29(1): 86-94.
- [13] 王大放. 用分子动力学方法模拟高压电场对碳酸钙结晶过程的影响[D]. 青岛: 中国石油大学(华东), 2010. [WANG D F. Molecular dynamics simulation on the impact of high voltage electrostatic field on crystallization of calcium carbonate aqueous solution[D]. Qingdao: China University of Petroleum (East China), 2010.]
- [14] RAPAPORT D C. The art of molecular dynamics simulation[M]. Cambridge: Cambridge University Press, 2004.
- [15] 郑东, 于维铭, 钟北京. RP-3 航空煤油替代燃料及其化学反应动力学模型[J]. 物理化学学报, 2015(4): 636-642. [ZHENG D, YU W M, ZHONG B J. RP-3 aviation kerosene surrogate fuel and the chemical reaction kinetic model[J]. Acta Physico-Chimica Sinica, , 2015 (4): 636-642.]
- [16] YANG Q, YANG X P, LI X. D, et al. The curing and thermal transition behavior of epoxy resin: A molecular simulation and experimental study[J]. Rsc Advances, 2013 (3): 7 452-7 459.
- [17] YANG Q, CHEN X, HE Z, et al. The glass transition temperature measurements of polyethylene: Determined by using molecular dynamic method[J]. Rsc Advances, 2016, 6 (15): 12 053-12 060.
- [18] KWON T W, SONG H L. Molecular dynamics simulation studies of mid-size liquid n -alkanes, C<sub>12</sub>-C<sub>160</sub>[J]. Bulletin of the Korean Chemical Society, 2015, 36(4): 1 165-1 171.
- [19] CHOI J, YU S, YANG S, et al. The glass transition and thermoelastic behavior of epoxy-based nanocomposites: A molecular dynamics study[J]. Polymer, 2011, 52, 5 197-5 203.
- [20] 陈正隆. 分子模拟的理论与实践[M]. 北京: 化学工业出版社, 2007. [CHEN Z L. The theory and practice of molecular dynamics[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2007.]
- [21] 殷开梁, 闫国克, 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. [YIN

- K L, YAN K P, SUN J, et al. Molecular dynamics simulation on solidification process of bio-diesel molecular systems. *Computers and Applied Chemistry*, 2011, 28(5): 602-606.]
- [22] LI M, LIU X Y, et al. Molecular dynamics simulation on glass transition temperature of isomeric polyimide[J]. *Express Polymer Letters*, 2009, 3(10): 665-675.
- [23] 陈敏伯. 计算化学--从理论化学到分子模拟[M]. 北京: 科学出版社, 2009. [CHEN M B. Computational chemistry—from theoretical chemistry to molecular dynamics[M]. Beijing: Science Press, 2009.
- [24] MONDELLO M, GREY G S. Molecular dynamics of linear and branched alkanes[J]. *Journal of Chemical Physics*, 1995, 103(103): 7 156-7 165.
- [25] MONDELLO M, GREY G S, GARCIA A R, et al. Molecular dynamics of linear and branched alkanes: Simulations and nuclear magnetic resonance results[J]. *Journal of Chemical Physics*, 1996, 105(12): 5208-5215.
- [26] ZHANG L Q, GREEN M L. Analyzing properties of model asphalts using molecular simulation[J]. *Energy & Fuels*, 2007, 21(3): 1 712-1 716.
- [27] MONDELLO M, GREY G S. Viscosity calculations of n-alkanes by equilibrium molecular dynamics[J]. *Journal of Chemical Physics*, 1997, 106(106): 9 327-9 336.
- [28] ZHANG L Q. Physical and mechanical properties of model asphalt systems calculated using molecular simulation[D]. Rhode: University of Rhode Island, 2007.
- [29] BALASUBRAMANIAN S. Shear viscosity of linear alkanes through molecular simulations: Quantitative tests for -decane and -hexadecane[J]. *Molecular Simulation*, 2012, 38(14): 1 234-1 241.

## Molecular dynamics simulation of freezing point and viscosity-temperature relationship of aviation kerosene

CHEN Xuejiao, HOU Lei, LI Shiyao

*National Engineering Laboratory for Pipeline Safety/ MOE Key Laboratory of Petroleum Engineering /Beijing Key Laboratory of Urban Oil and Gas Distribution Technology, China University of Petroleum-Beijing, Beijing 102249, China*

**Abstract** Freezing point and viscosity-temperature relationship are important quality indexes for evaluating low temperature fluidity of aviation kerosene. A kerosene model composing of 5 alkane molecules was established based on a carbon number distribution, carbon/hydrogen mass ratio and aromatic hydrocarbons/saturated hydrocarbons mass ratio. The kerosene model was studied by molecular dynamics simulation. Freezing point was predicted according to the sudden change of density-temperature and diffusion coefficient-temperature curves and the simulated freezing point is consistent with the experimental value. The radial distribution function was simulated to analyze the microstructure of kerosene modelled at temperatures close to freezing point. The results showed that aggregation between like molecules was the main reason that influenced the freezing point. Aromatic hydrocarbons had greater influence than saturated hydrocarbons on the freezing point. The Rouse Model was employed to study the viscosity-temperature relationship of the kerosene model. The simulated viscosity index was identical to test data, showing good agreement between simulated and experimental viscosity changes with temperature.

**Keywords** aviation kerosene; molecular dynamics; freezing point; indirect simulation; viscosity-temperature relationship

doi: 10.3969/j.issn.2096-1693.2016.03.046

(编辑 马桂霞)